

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 05 July 2001 (05.07.01)	
International application No. PCT/JP00/06645	Applicant's or agent's file reference PC - 8403
International filing date (day/month/year) 27 September 2000 (27.09.00)	Priority date (day/month/year) 27 September 1999 (27.09.99)
Applicant NAKAI, Yoshihiro et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

12 April 2001 (12.04.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:
2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
 34, chemin des Colombettes
 1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

H. Zhou

Telephone No.: (41-22) 338.83.38



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP00/06645

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F265/00, C08L51/04, C08L101/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F265/00, C08L51/04, C08L101/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Derwent WPI/L "acrylate", "rubber", "emulsifier", "graft" in abstract

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 10-259220, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 29 September, 1998 (29.09.98), Claims; Par. No. [0042] (Family: none)	1-21
A	US, 4965315, A (Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 23 October, 1990 (23.10.90), Claims & JP, 60-250057, A Claims	1-21

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 November, 2000 (13.11.00)Date of mailing of the international search report
21 November, 2000 (21.11.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



PATENT COOPERATION TREATY

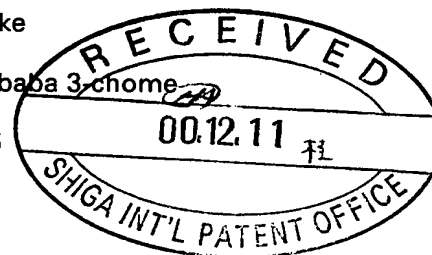
PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SHIGA, Masatake
OR Building
23-3, Takadanobaba 3-chome
Shinjuku-ku
Tokyo 169-8925
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 23 November 2000 (23.11.00)	IMPORTANT NOTIFICATION International filing date (day/month/year) 27 September 2000 (27.09.00) Priority date (day/month/year) 27 September 1999 (27.09.99)
Applicant's or agent's file reference PC - 8403	
International application No. PCT/JP00/06645	
International publication date (day/month/year) Not yet published	
Applicant MITSUBISHI RAYON CO., LTD. et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
27 Sept 1999 (27.09.99)	11/273462	JP	17 Nove 2000 (17.11.00)

 The International Bureau of WIPO
 34, chemin des Colombettes
 1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Magda BOUACHA

Telephone No. (41-22) 338.83.38

003680732



1

-

-

-

-

PATENT COOPERATION TREATY

WO 01/23449
PCT/JP00/06645

PCT

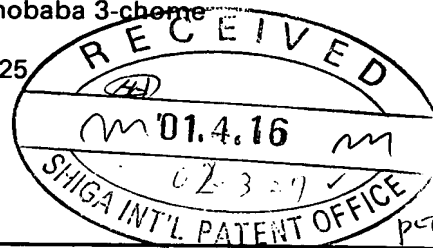
NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SHIGA, Masatake
OR Building
23-3, Takadanobaba 3-chome
Shinjuku-ku
Tokyo 169-8925
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 05 April 2001 (05.04.01)		
Applicant's or agent's file reference PC - 8403		IMPORTANT NOTICE
International application No. PCT/JP00/06645	International filing date (day/month/year) 27 September 2000 (27.09.00)	
Applicant MITSUBISHI RAYON CO., LTD. et al		Priority date (day/month/year) 27 September 1999 (27.09.99)

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
CN,EP,JP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 05 April 2001 (05.04.01) under No. WO 01/23449

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38



1
2
3
4
5

PCT

REC'D 21 DEC 2001

INFPD

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)

[PCT36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人 の書類記号 PC-8403	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JPO0/06645	国際出願日 (日.月.年) 27.09.00	優先日 (日.月.年) 27.09.99	
国際特許分類(IPC) Int. Cl ⁷ C08F265/00, C08L51/04, C08L101/00			
出願人(氏名又は名称) 三菱レイヨン株式会社			

- 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
- この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。
☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で ページである。
- この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
 - ☒ 国際予備審査報告の基礎
 - ☐ 優先権
 - ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
 - ☐ 発明の単一性の欠如
 - ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
 - ☐ ある種の引用文献
 - ☐ 国際出願の不備
 - ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 12.04.01	国際予備審査報告を作成した日 10.12.01		
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 原田 隆興	4J	9167
電話番号 03-3581-1101 内線 3455			

様式PCT/IPEA/409(表紙)(1998年7月)



I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT 14条)の規定に基づく命令に応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 PCT 19条の規定に基づき補正されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならない、本報告に添付する。)



V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)

請求の範囲 15-18

有

請求の範囲 1-14, 19-21

無

進歩性(IS)

請求の範囲 15-18

有

請求の範囲 1-14, 19-21

無

産業上の利用可能性(IA)

請求の範囲 1-21

有

請求の範囲

無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

(1) 請求の範囲1-14, 19-21について

請求の範囲1-14, 19-21は、国際調査報告で引用された文献1に記載されているので、新規性を有しない。

なお、出願人は、本願発明のグラフト共重合体において、幹ポリマー中のブタジエン単位の含有量を50重量%以下とすることによって、グラフト共重合体の耐候性が向上する旨主張しているが、比較例等を示すことによって、具体的に立証しているわけではない。したがって、この点において、本願発明と文献1に記載された発明との間に差異があるものとは認められない。

(2) 請求の範囲15-18について

請求の範囲15-18は、いずれの文献にも記載されておらず、またその記載から当業者が容易に導くことができたものでもない。

記

文献1 US 4965315 A (Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd.)

23. 10月. 1990 (23. 10. 90)

特許請求の範囲、第2欄第52行-第3欄第17行、第3欄第43行-第58行、第4欄第6行-第36行

& JP 60-250057 A、特許請求の範囲、第2頁右下欄下から第9行-右下欄第11行、第3頁右上欄第8行-左下欄第4行、第3頁右下欄第7行-第4頁左上欄第4行、第4頁左上欄下から第3行-左下欄第6行



PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
〔PCT18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 PC-8403	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/06645	国際出願日 (日.月.年) 27.09.00	優先日 (日.月.年) 27.09.99
出願人(氏名又は名称) 三菱レイヨン株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
第 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。 ☒ なし
☐ 出願人は図を示さなかった。
☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F265/00, C08L51/04, C08L101/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F265/00, C08L51/04, C08L101/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

Derwent WPI/L アブストラクト中の "acrylate", "rubber", "emulsifier", "graft"

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 10-259220, A (三菱レイヨン株式会社) 29. 9月. 1998 (29. 09. 98) 特許請求の範囲、段落0042 ファミリーなし	1-21
A	US, 4965315, A (Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd.) 23. 10月. 1990 (23. 10. 90) 特許請求の範囲 & JP, 60-250057, A、特許請求の範囲	1-21

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 11. 00

国際調査報告の発送日

21.11.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原田 隆興



4J

9167

電話番号 03-3581-1101 内線 3495



47
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

10/088,904

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference PC - 8403	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/06645	International filing date (day/month/year) 27 September 2000 (27.09.00)	Priority date (day/month/year) 27 September 1999 (27.09.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F 265/00, C08L 51/04, 101/00		
Applicant MITSUBISHI RAYON CO., LTD.		

- This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
- This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

- This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 12 April 2001 (12.04.01)	Date of completion of this report 10 December 2001 (10.12.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/06645

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/JP 00/06645

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	15-18	YES
	Claims	1-14, 19-21	NO
Inventive step (IS)	Claims	15-18	YES
	Claims	1-14, 19-21	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-21	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

(1) Claims 1-14 and 19-21

Claims 1-14 and 19-21 are not novel because they are disclosed in Document 1, cited in the international search report.

The applicant has stated that in the graft copolymers in these inventions of the present application have improved weather resistance because the content of butadiene units in the trunk polymer is 50 wt% or less. However, this is not borne out in specific terms by the comparison examples given, etc. Therefore, no difference is recognized between the inventions set forth in these inventions in the present application and the inventions disclosed in Document 1 in this respect.

(2) Claims 15-18

Claims 15-18 are not disclosed in any document and could not be deduced easily by a person skilled in the art from disclosures therein.

Document 1: US, 4965315, A (Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 23 October 1990 (23.10.90); claims; column 2, line 52 to column 3, line 17; column 3, lines 43-58; and column 4, lines 6-36 & JP, 60-25007, A; claims; page 2, lower



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP 00/06645

right column, line 9 from bottom to lower
right column, line 11; page 3, upper right
column, line 8 to lower left column, line 4;
page 3, lower right column, line 7 to page 4,
upper left column, line 4; and page 4, upper
left column, line 3 from bottom to lower left
column, line 6.

New U.S. PCT Application Based on PCT/JP00/06645
Docket No: 220975US0PCT

STATEMENT OF RELEVANCY

1) References AA and AO have been cited in the International Search Report. Copies of these references are being submitted herewith only when not automatically provided by the International Searching Authority.

2) References _____ have been cited in the corresponding _____ Search Report. A copy of these references is being submitted herewith.

3) References AP-AS are discussed in the specification. A copy of these references is being submitted herewith.

4) References _____ are additional prior art known to Applicant. A copy of these references is being submitted herewith.



1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 4 月 5 日 (05.04.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/23449 A1

(51) 国際特許分類: C08F 265/00, C08L 51/04, 101/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/06645

(22) 国際出願日: 2000 年 9 月 27 日 (27.09.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願平 11/273462 1999 年 9 月 27 日 (27.09.1999) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱
レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒108-8506 東京都港区港南一丁目 6 番 41 号
Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中井 義
博 (NAKAI, Yoshihiro) [JP/JP]. 藤井 秀幸 (FUJII,
Hideyuki) [JP/JP]. 池辺 孝浩 (IKEBE, Takahiro)

[JP/JP]. 福山 信光 (FUKUYAMA, Nobumitsu) [JP/JP].
重光 英之 (SHIGEMITSU, Hideyuki) [JP/JP]; 〒
739-0693 広島県大竹市御幸町 20 番 1 号 三菱レイ
ヨン株式会社 大竹事業所内 Hiroshima (JP). 横浜 久哉
(YOKOHAMA, Hisaya) [JP/JP]; 〒440-8601 愛知県豊
橋市牛川通四丁目 1 番地の 2 三菱レイヨン株式会社
豊橋事業所内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 弁理士 志賀正武, 外 (SHIGA, Masatake et
al.); 〒169-8925 東京都新宿区高田馬場三丁目 23 番 3
号 OR ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: GRAFT COPOLYMER AND THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(54) 発明の名称: グラフト共重合体およびこれを含む熱可塑性樹脂組成物

(57) Abstract: A graft copolymer (G) obtained by grafting at least one monomer selected among aromatic alkenyl compounds, methacrylic esters, acrylic esters, and vinyl cyanide compounds onto a rubbery polymer comprising 0 to 50 wt.% butadiene units and 50 to 100 wt.% alkyl (meth)acrylate units through emulsion polymerization, characterized by containing an emulsifier residue in an amount of 0.5 to 2.0 wt.%. A thermoplastic resin composition containing the graft copolymer is reduced in gas generation during molding, gives a molding having a satisfactory gloss, and is excellent in weatherability, impact resistance, and flowability.

(57) 要約:

本発明のグラフト共重合体 (G) は、ブタジエン単位 0 ~ 50 重量%とアルキル (メタ) アクリレート単位 50 ~ 100 重量%からなるゴム質重合体に、芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体が、乳化グラフト重合されたグラフト共重合体であって、グラフト共重合体中に乳化剤残渣を 0.5 ~ 2.0 重量%含有することを特徴とする。

本発明のグラフト共重合体を含む熱可塑性樹脂組成物は、成形時に発生するガス量が少なく、成形品の成形光沢が良好で、耐候性、耐衝撃性、流動性に優れる。

WO 01/23449 A1



明細書

グラフト共重合体およびこれを含む熱可塑性樹脂組成物

技術分野

本発明は、耐候性、耐衝撃性、流動性および成形光沢に優れ、かつ成形時のガス発生が大幅に抑制された熱可塑性樹脂組成物に関する。

本出願は日本国への特許出願（特願平 1 1 - 2 7 3 4 6 2 号）に基づくものであり、当該日本出願の記載内容は本明細書の一部として取り込まれるものとする。

背景技術

樹脂材料の耐衝撃性を向上させることは、材料の用途を拡大したり、成形品の薄肉化や大型化を可能したりするなど、工業的な有用性が非常に大きい。そのため、樹脂材料の耐衝撃性を向上させる様々な方法が検討されてきた。

このうち、ゴム質重合体を硬質樹脂と組み合わせることによって、材料の耐衝撃性を高めた材料として、ABS樹脂、ハイインパクトポリスチレン樹脂、変性PPE樹脂およびMBS樹脂強化ポリ塩化ビニル樹脂等が既に工業的に使用されている。

特にゴム質重合体に（メタ）アクリル酸アルキルエステルゴム等の飽和ゴム成分を用いた、良好な耐候性を有する樹脂材料として、例えば耐候性ABS樹脂であるASA樹脂が提案されている。

また、ASA樹脂の欠点である着色成形品の真珠様光沢（パール光沢不良）の発生を改良する方法として、ジエン系ゴムを粒子内部に含む多重構造架橋アクリルゴムを使用する方法が特公昭 4 7 - 4 7 8 6 3 号公報、特公昭 5 9 - 4 9 2 4 5 号公報等で提案されている。

さらに、その成形性を改良する方法、また、光沢と耐衝撃性とのバランスを改良する方法が特公平 3 - 6 6 3 2 9 号公報に開示されている。この公報には、酸

基含有共重合体ラテックスで肥大化したジエン系ゴムを粒子内部に含み、グラフト交叉剤と架橋剤を併用して得られる架橋アクリル酸エステル系重合体を外層部とした複合ゴム系グラフト共重合体を用いることが提案されている。

さらに、特開平10-77383号公報には、特定のトルエン可溶分の分子量、ゲル含有率およびトルエンに対する膨潤度のジエン系ゴムを使用することによって、グラフト共重合体を含む樹脂組成物が良好な耐衝撃性を有することが記載されている。

しかしながら、これら従来技術では、グラフト共重合体を含む樹脂組成物を成形する場合のガスの発生や、成形温度などの成形条件を変更した場合の成形光沢に関しての記載はない。また、実施例の方法で調製したグラフト共重合体を含む樹脂組成物は、比較的高温で熔融成形した場合のガスの発生量が多く、そのガスが金型や樹脂表面に付着するため、得られる成形品の光沢低下等の外観不良を引き起こしたり、さらには成形加工時の作業環境を悪化させやすいという課題を有していた。成形ガス発生を抑制するには成形加工温度、すなわち樹脂温度を低下させる手法が一般的であるが、それでは樹脂の流動性が不足するため大型もしくは複雑な樹脂成形品を得ることができなくなる。

すなわち、成形加工時の作業環境を良好に維持したり、得られる成形品の意匠性を良好にしたりできる成形条件が非常に狭く、種々の成形品の原料としては使い難いという欠点があった。

すなわち、従来は（メタ）アクリル酸アルキルエステルゴムを構成成分とするグラフト共重合体を含む樹脂組成物において、広い成形温度条件で成形ガスの発生を抑制し、また良好な成形光沢を有する材料は見出されておらず、これらを満足する技術の開発が強く望まれていた。

発明の開示

本発明の目的は、広い成形温度条件で成形時におけるガスの発生を抑制し、また良好な成形光沢を発揮し、耐候性、耐衝撃性、流動性に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供することである。

本発明者らは、特定のグラフト共重合体を含む樹脂組成物の流動性および高温

成形時のガス発生量について鋭意検討したところ、驚くべきことに、特定のグラフト共重合体を含有し、特に特定の範囲で乳化剤残渣を含有するグラフト共重合体を含む樹脂組成物が、流動性が良好で、かつ、高温成形時のガス発生量が小さいことを見出し、本発明に到達した。

すなわち本発明のグラフト共重合体（G）は、ブタジエン単位 0～50 重量%と（メタ）アクリル酸エステル単位 50～100 重量%からなるゴム質重合体に、芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体が、乳化グラフト重合されたグラフト共重合体であって、グラフト共重合体中に乳化剤残渣を 0.5～2.0 重量%含有することを特徴とする。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のグラフト共重合体（G）を構成するゴム質重合体は、ブタジエン単位を 0～50 重量%と（メタ）アクリル酸エステル単位 50～100 重量%からなる。ゴム質重合体中のブタジエン単位の比率が 50 重量%を超えるとグラフト共重合体（G）を含む熱可塑性樹脂組成物の耐候性が低下し好ましくない。

ブタジエン単位は、1, 3-ブタジエン、イソプレンなどのジエン単位と、さらに必要に応じてこれらジエン単位と共重合可能な単量体単位とから構成される重合体である。

（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n-プロピル、アクリル酸 n-ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル等のアクリル酸アルキルエステルおよびメタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸 n-ラウリル等のメタクリル酸アルキルエステルが挙げられ、特に、アクリル酸 n-ブチルの使用が好ましい。

ゴム質重合体は、上記（メタ）アクリル酸エステル単独重合体、または、ブタジエン単位と（メタ）アクリル酸エステル単位とを含む共重合体、または、ブタジエン系重合体と（メタ）アクリル酸エステル系重合体との複合ゴム系ゴム質重合体である。

このうち、ゴム質重合体として、ブタジエン単位と（メタ）アクリル酸エステル単位とを含む共重合体を用いる場合は、これを、特に無機酸、無機塩あるいは酸基含有共重合体ラテックスで肥大化して用いると、グラフト共重合体（G）を含む熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が優れるため好ましい。

また、ゴム質重合体として、ブタジエン系重合体と（メタ）アクリル酸エステル系重合体との複合ゴム系ゴム質重合体を用いる場合には、無機酸、無機塩、有機酸、有機酸無水物および酸基含有共重合体ラテックスから選ばれた少なくとも一種の肥大化剤で、ブタジエン系重合体を200～500 nmに肥大化し、この肥大化されたブタジエン系重合体ラテックスの存在下で（メタ）アクリル酸エステル成分を乳化重合したものを使用することが好ましい。このような複合ゴム系ゴム質重合体を使用すると、グラフト共重合体（G）を含む熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が優れ、顔料着色性も良好になるため好ましい。

このとき肥大化剤として用いる酸基含有共重合体ラテックスとは、酸基含有単量体単位とアクリル酸アルキルエステル単位を有する共重合体ラテックスであり、日本国特許1,146,549号、同1,556,865号にて公知である。すなわち、酸基含有単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸およびクロトン酸等が挙げられ、アクリル酸アルキルエステルとしてはアルキル基の炭素数が1～12のアクリル酸アルキルエステルが好ましい。酸基含有共重合体中の酸基含有単量体単位の重量割合は、ブタジエン系重合体を肥大化させる際のラテックスの安定性が優れ、肥大化して得られるブタジエン系重合体の平均粒子径を200～500 nmに制御しやすいことから、共重合体中3～30重量%、さらに好ましくは10～25重量%である。また、酸基含有共重合体ラテックス中の酸基含有共重合体の重量平均粒子径は、ブタジエン系重合体を肥大化させる際のラテックスの安定性が優れ、肥大化して得られるブタジエン系重合体の平均粒子径を200～500 nmに制御しやすいことから、100～200 nmが好ましい。

肥大化の方法としては、乳化重合にて製造した150 nm以下のブタジエン系重合体ラテックスに上記酸基含有共重合体ラテックスを添加することによって行うことが出来る。

このようにして肥大化したブタジエン系重合体の重量平均粒子径の下限は200 nm、好ましくは300 nm、より好ましくは350 nmである。上限は500 nm、好ましくは450 nm、より好ましくは400 nmである。このような範囲であると、得られる熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が優れる傾向にある。

また、200～500 nmに肥大化されたブタジエン系重合体ラテックス存在下で、(メタ)アクリル酸エステル成分を乳化重合する際に、(メタ)アクリル酸エステルとともにグラフト交叉剤および／または架橋剤を併用すると、グラフト共重合体(G)を含む熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性および顔料着色性が向上し、好ましい。

(メタ)アクリル酸エステルとともに用いるグラフト交叉剤としては、メタクリル酸アリル、シアヌル酸トリアリルおよびイソシアヌル酸トリアリル等が挙げられる。架橋剤としてはエチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレートおよび1,4-ブチレングリコールジメタクリレート等が挙げられる。

ブタジエン系重合体ラテックス存在下で、(メタ)アクリル酸エステル成分を乳化重合する方法としては特に制限はない、架橋剤および／またはグラフト交叉剤を含む(メタ)アクリル酸エステル単量体混合物を、ブタジエン系重合体ラテックスに一括で添加して重合させる方法、(メタ)アクリル酸エステル単量体混合物を二つ以上に分割し、ブタジエン系重合体ラテックスに断続的に添加して重合する方法、(メタ)アクリル酸エステル単量体混合物を重合させながら、ブタジエン系重合体ラテックスに連続的に滴下する方法等を例示できる。これらの方法の中では、耐衝撃性の観点から、一括で添加して重合させる方法が好ましい。

また、グラフト共重合体(G)中のゴム質重合体として、複合ゴム系ゴム質重合体を用いる場合、得られる熱可塑性樹脂組成物の耐候性と耐衝撃性とのバランスが良くなることから、複合ゴム系ゴム質重合体100重量%中、ブタジエン系重合体の下限は好ましくは1重量%で、より好ましくは5重量%、さらに好ましくは10重量%である。上限は好ましくは50重量%で、より好ましくは40重量%、さらに好ましくは30重量%である。

このようにして得られたゴム質重合体の重量平均粒子径は、好ましくは下限が200 nm、より好ましくは250 nm、さらに好ましくは300 nmである。また、上限は好ましくは500 nm、より好ましくは450 nm、さらに好ましくは400 nmである。ゴム質重合体の重量平均粒子径がこのような範囲であると、得られる熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性や着色性が優れる。

また、ゴム質重合体の粒子径分布は、グラフト共重合体(G)を含む熱可塑性樹脂組成物の高温成形時の光沢や耐衝撃性が優れることから、ゴム質重合体中に占める100 nm未満の粒子の重量割合の下限は好ましくは1重量%、より好ましくは3重量%、さらに好ましくは5重量%である。また、上限は好ましくは30重量%、より好ましくは25重量%、さらに好ましくは20重量%である。ゴム質重合体の粒子径分布をこのように制御する方法には制限はないが、例えば、予め製造しておいた100 nmを超えるゴム質重合体と100 nm未満のゴム質重合体とを混合する方法、ゴム質重合体製造時に特定量の乳化剤を使用する方法等が挙げられる。これらの中では、特定量の乳化剤を使用する方法が、製造プロセスが簡単であるため好ましい。さらに好ましい方法は、分子占有面積の小さな乳化剤を用いた乳化重合法でゴム質重合体を製造する方法である。

用いる乳化剤の分子占有面積は $10 \sim 50 \text{ \AA}^2$ 、好ましくは $10 \sim 40 \text{ \AA}^2$ である。このような分子占有面積の乳化剤を用いると、ゴム質重合体の重合中に100 nm未満の粒子が生成し、一度で望ましい粒子径分布になる。

このような分子占有面積を有する乳化剤の例としては、オレイン酸、ステアリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、パルミチン酸等の脂肪酸のナトリウムまたはカリウム塩、ラウリル硫酸ナトリウム、N-ラウロイルサルコシン酸ナトリウム、アルケニルコハク酸ジカリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム等を例示できる。さらに、これらのなかでは、一分子中に官能基を二つ以上有する酸型乳化剤またはその塩を用いると、熱可塑性樹脂組成物の成形時のガス発生をより抑制でき、好ましい。すなわち、これらのなかでは、アルケニルコハク酸ジカリウムまたはアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムが好ましい。さらに、硫酸を使用して、ラテックスからゴム質重合体を凝固させ回収することが容易であるため、アルケニルコハク酸ジカリウムがより好ましい。

アルケニルコハク酸ジカリウムとしては、オクタデセニルコハク酸ジカリウム、ヘプタデセニルコハク酸ジカリウム、ヘキサデセニルコハク酸ジカリウムなどがある。この場合、全乳化剤量の50重量%未満の範囲で他の乳化剤を併用してもよい。

本発明のグラフト共重合体（G）は、上記ゴム質重合体に、芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体が、乳化剤の存在下で乳化グラフト重合されたものである。

単量体のうち芳香族アルケニル化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等である。メタクリル酸エステルとしては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等である。アクリル酸エステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル等である。そして、シアン化ビニル化合物としては、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル等である。これらのうち、グラフト共重合体（G）の熱安定性が優れることから、用いる単量体としては、スチレンとアクリロニトリルの混合物が好ましい。

また、この場合の単量体の量には特に制限はないが、グラフト共重合体（G）を含む熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性と顔料着色性が優れることから、ゴム質重合体100重量部に対し、単量体量の下限が好ましくは40重量部、より好ましくは50重量部、さらに好ましくは60重量部である。また、ゴム質重合体100重量部に対し、単量体量の上限が好ましくは200重量部、より好ましくは180重量部、さらに好ましくは150重量部である。

グラフト共重合体（G）を製造する乳化グラフト重合は、ゴム質重合体ラテックスに、芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体を加え、乳化剤の存在下、公知のラジカル重合技術により行うことができる。また、単量体中には、グラフト率およびグラフト成分の分子量の制御のための各種公知の連鎖移動剤を添加することができる。

使用するラジカル重合開始剤としては、過酸化物、アゾ系開始剤または酸化剤

・還元剤を組み合わせたレドックス系開始剤が用いられる。この中でレドックス系開始剤が好ましく、特に硫酸第一鉄・エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩・ロンガリット・ヒドロパーオキサイドを組み合わせたスルホキシレート系開始剤が好ましい。

また、使用する乳化剤としては、前述のゴム質重合体の製造に用いた乳化剤をそのまま利用し、グラフト重合工程前に全く添加しなくても良く、また必要に応じて添加しても良い。ここで加える乳化剤としては特に制限はなく、乳化重合時のラテックスの安定性が優れ、グラフト重合率が高くなりやすいことから、アルケニルコハク酸ジカリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、N-ラウロイルサルコシン酸ソーダ、脂肪酸カリウム、脂肪酸ナトリウム、ロジン酸石鹼等の各種カルボン酸塩が利用できる。

グラフト共重合体（G）は、上記のようにして製造したグラフト共重合体（G）ラテックスを凝固剤を溶解させた熱水中に投入し、凝析、固化させることによって回収することができる。凝固剤としては、硫酸、塩酸、リン酸および硝酸等の無機酸、塩化カルシウム、酢酸カルシウムおよび硫酸アルミニウム等の金属塩等を用いることができる。このうち、グラフト共重合体（G）の生産性が優れ、これを含む熱可塑性樹脂組成物の成形時における熱着色を低く抑えることができる等から、用いる凝固剤としては無機酸が好ましい。

本発明のグラフト共重合体（G）は、上記の方法で回収したグラフト共重合体（G）を、水または温水中に再分散させて、スラリー状とし、グラフト共重合体（G）中に残存する乳化剤残渣や凝固剤等を水中に溶出させる洗浄処理を適宜行った後、脱水機等で回収し、これを気流乾燥機等で乾燥することで得られる。

ここで、グラフト共重合体（G）中の乳化剤残渣の量は、グラフト共重合体（G）の洗浄処理条件に加え、使用する乳化剤の量によっても変化する。

本発明のグラフト共重合体（G）は、乳化剤残渣を含有し、乳化剤残渣量の下限は0.5重量%であり、上限は2重量%である。また、下限は好ましくは1.0重量%、上限は好ましくは1.5重量%である。このような乳化剤残渣量にするためには、使用する乳化剤の量を制御するか、または、グラフト共重合体（G）の洗浄処理条件を制御する工程が必要である。この工程によって、グラフト共

重合体中（G）の乳化剤残査量を上記範囲とすると、得られる熱可塑性樹脂組成物の流動性と成形時のガス発生量が良好となる。

また、グラフト共重合体（G）は、TG-DTAを20℃/分の条件で測定した際の1%重量減少温度が300℃以上であることが好ましく、より好ましくは310℃以上である。1%重量減少温度が300℃以上の場合は、グラフト共重合体（G）を含む熱可塑性樹脂組成物を高温成形した際の成形ガス発生量が低減する傾向を示す。

このようなグラフト共重合体（G）は単独で使用しても良いが、このグラフト共重合体（G）に他の熱可塑性樹脂（F）を配合し、必要に応じてさらに他のグラフト共重合体（S）を公知の混練装置で混練することによって、本発明の熱可塑性樹脂組成物を製造できる。この熱可塑性樹脂組成物100重量%中においては、グラフト共重合体（G）が1～100重量%、他のグラフト共重合体（S）が99～0重量%、他の熱可塑性樹脂（F）が99～0重量%の範囲である。

他のグラフト共重合体（S）としては、ABS樹脂（S-1）、エチレン-プロピレン-非共役ジエン系ゴムグラフト共重合体（S-2）、ポリオルガノシロキサン/（メタ）アクリル酸エステル複合ゴムグラフト共重合体（S-3）からなる群から選ばれる1種である。

ABS樹脂（S-1）としては、公知のものが利用でき、ブタジエン系ゴムに対し芳香族アルケニル系単位、シアン化ビニル系単位、（メタ）アクリル酸エステル単位から選ばれた少なくとも1種以上の単位を有する重合体がグラフトしたものである。

エチレン-プロピレン-非共役ジエン系ゴムグラフト共重合体（S-2）は、EPDM（エチレン-プロピレン-非共役ジエン系ゴム弾性体）に、芳香族アルケニル系単位、（メタ）アクリル酸エステル単位、シアン化ビニル系単位から選ばれた少なくとも1種以上の重合体がグラフトしたものである。EPDMは、エチレン/プロピレン重量比が80/20～30/70であり、さらに、ジシクロペンタジエン、アルキリデンノルボルネン、1,4-ヘキサジエン等の非共役ジエンの量が、0.5～30モル%のものが望ましい。エチレン-プロピレン-非共役ジエン系ゴムグラフト共重合体（S-2）の製造に用いられる単量体のうち

、芳香族アルケニル化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等であり、メタクリル酸エステルとしては、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等であり、アクリル酸エステルとしては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル等であり、シアン化ビニル系化合物としては例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル等である。これらのうち、得られるエチレン-プロピレン-非共役ジエン系ゴムグラフト共重合体(S-2)の熱安定性が優れることから、スチレンとアクリロニトリルの混合物が好ましい。EPDMに、スチレンとアクリロニトリルの混合物をグラフト重合して得られるエチレン-プロピレン-非共役ジエン系ゴムグラフト共重合体(S-2)、すなわちAES樹脂としては、テクノポリマー(株)社製W220、日本エービーエス・ラテックス(株)社製ユニブライト500が代表的な製品であり、商業的に入手可能である。なお、EPDMに単量体をグラフト重合する方法は、溶液、塊状、塊状-懸濁または乳化重合法等の公知の方法である。

ポリオルガノシロキサン/(メタ)アクリル酸エステル複合ゴムグラフト共重合体(S-3)は、ポリオルガノシロキサンに(メタ)アクリル酸エステル系重合体が複合化された複合ゴム質重合体に対して、芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物から選ばれる少なくとも1種の単量体がグラフト重合しているものである。

ポリオルガノシロキサンとしては特に制限はないが、好ましくはビニル重合性官能基を含有するポリオルガノシロキサンである。さらに好ましくは、ビニル重合性官能基を含有するシロキサン単位0.3~3モル%と、ジメチルシロキサン単位97~99.7モル%からなり、さらに3個以上のシロキサン結合を有するケイ素原子がポリジメチルシロキサン中の全ケイ素原子に対し1モル%以下のポリオルガノシロキサンである。

ポリオルガノシロキサンの製造に用いるジメチルシロキサンとしては、3員環以上のジメチルシロキサン系環状体が挙げられ、3~7員環のものが好ましい。具体的にはヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキ

サン等が挙げられるが、これらは単独でまたは二種以上混合して用いられる。

また、ビニル重合性官能基含有シロキサンとしては、ビニル重合性官能基を含有し、かつ、ジメチルシロキサンとシロキサン結合を介して結合しうるものであり、ジメチルシロキサンとの反応性を考慮するとビニル重合性官能基を含有する各種アルコキシシラン化合物が好ましい。具体的には、 β -メタクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメトキシジメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルエトキシジエチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシランおよび δ -メタクリロイルオキシブチルジエトキシメチルシラン等のメタクリロイルオキシシロキサン、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン等のビニルシロキサン、 p -ビニルフェニルジメトキシメチルシランさらに γ -メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプトシロキサンが挙げられる。これらビニル重合性官能基含有シロキサンは、単独で、または二種以上の混合物として用いることができる。

ポリオルガノシロキサンを製造するためには、まず、ジメチルシロキサンとビニル重合性官能基を含有するシロキサンからなる混合物に、必要に応じてシロキサン系架橋剤を添加して、乳化剤と水によって乳化させてラテックスを得る。ついで、このラテックスを高速回転による剪断力で微粒子化するホモミキサーや、高圧発生機による噴出力で微粒子化するホモジナイザー等を使用して微粒子化させる。ホモジナイザー等の高圧乳化装置を使用すると、ポリオルガノシロキサンラテックスの粒子径の分布が小さくなるので好ましい。そして、この微粒子化後のラテックスを酸触媒が含まれる酸水溶液中に添加して高温下で重合させる。重合の停止は、反応液を冷却し、さらに苛性ソーダ、苛性カリ、炭酸ナトリウムなどのアルカリ性物質で中和することにより行う。

ここで使用するシロキサン系架橋剤としては、3官能性または4官能性のシラン系架橋剤、例えばトリメトキシメチルシラン、トリエトキシフェニルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン等が用い

られる。

また、乳化剤としては、アニオン系乳化剤が好ましく、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸エステルナトリウムなどの中から選ばれた乳化剤が使用される。これらの中では、特にアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルスルホン酸ナトリウムなどのスルホン酸系の乳化剤が好ましい。これらの乳化剤は、シロキサン混合物 100 重量部に対して、0.05～5 重量部程度の範囲で使用される。

ポリオルガノシロキサンの重合に用いる酸触媒としては、脂肪族スルホン酸、脂肪族置換ベンゼンスルホン酸、脂肪族置換ナフタレンスルホン酸などのスルホン酸類および硫酸、塩酸、硝酸などの鉱酸類が挙げられる。これらの酸触媒は一種でまたは二種以上を組み合わせ用いられる。また、これらの中では、ポリオルガノシロキサンラテックスの安定化作用にも優れているため、脂肪族置換ベンゼンスルホン酸が好ましく、*n*-ドデシルベンゼンスルホン酸が特に好ましい。また、*n*-ドデシルベンゼンスルホン酸と硫酸などの鉱酸とを併用すると、ポリオルガノシロキサンラテックスに使用した乳化剤の色が熱可塑性樹脂組成物成形品の色に与える影響を、小さく抑えることができる。

ポリオルガノシロキサン粒子の大きさには特に制限はないが、熱可塑性樹脂組成物の顔料着色性が優れることから、重量平均粒子径が 0.3 μm 以下が好ましく、さらに好ましくは 0.2 μm 以下である。

ポリオルガノシロキサンに（メタ）アクリル酸エステル系重合体が複合化された複合ゴム質重合体 100 重量%中のポリオルガノシロキサンの量は 1～20 重量%が好ましい。1 重量%未満ではポリオルガノシロキサン量が少ないため耐衝撃性が低くなり、20 重量%を超えるとグラフト共重合体（S-3）を含む熱可塑性樹脂組成物成形品の顔料着色性が低下する場合がある。このグラフト共重合体（S-3）を含む熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性と顔料着色性がともに優れることから、複合ゴム質重合体中のポリオルガノシロキサンの量は好ましくは 6～20 重量%、さらに好ましくは 10～20 重量%である。ただし、後述する他の熱可塑性樹脂（F）として、ポリカーボネート樹脂を使用する場合には、ポリオルガノシロキサンに（メタ）アクリル酸エステル系重合体が複合化された複合ゴ

ム質重合体 100 重量%中のポリオルガノシロキサン量は 1 ~ 90 重量%が好ましい。

ポリオルガノシロキサンに複合化させる(メタ)アクリル酸エステル系重合体には、上述したグラフト共重合体(G)において例示したものと同様な(メタ)アクリル酸エステル、架橋剤および/または交叉剤を使用できる。架橋剤、交叉剤としては、グラフト共重合体(G)と同じものが使用できる。これらの使用量は、(メタ)アクリル酸エステル系重合体中、好ましくは 0.1 ~ 10 重量%、より好ましくは 0.2 ~ 5 重量%、さらに好ましくは 0.2 ~ 1 重量%である。また、これらと共重合可能なビニル系単量体を併用してもよい。

ポリオルガノシロキサンに(メタ)アクリル酸エステル系重合体を複合化するためには、ポリオルガノシロキサンのラテックス中へ、(メタ)アクリル酸エステルと架橋剤および/または交叉剤とを含む混合物を添加し、通常のラジカル重合開始剤を用いて重合する。混合物は、ポリオルガノシロキサンラテックスと、一括で混合されてもよいし、ポリオルガノシロキサンラテックス中に一定速度で滴下されてもよい。しかし、最終的に得られる熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が優れることから、ポリオルガノシロキサンのラテックスと一括で混合される方法が好ましい。

重合に用いられるラジカル重合開始剤としては、過酸化物、アゾ系開始剤、または酸化剤・還元剤を組み合わせたレドックス系開始剤が用いられる。この中では、レドックス系開始剤が好ましく、特に硫酸第一鉄・エチレンジアミン四酢酸にナトリウム塩・ロンガリット・ヒドロパーオキシドを組み合わせたスルホキシレート系開始剤が好ましい。

グラフト共重合体(S-3)中において芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体がグラフト重合されたグラフト成分の量は、ポリオルガノシロキサン/(メタ)アクリル酸エステル複合ゴム質重合体との総量を 100 重量部とした時に 40 ~ 80 重量%である。

40 重量%未満ではグラフト共重合体(S-3)を含む熱可塑性樹脂組成物成形品の顔料着色性が低下する傾向を示し、また、80 重量%を超えるとポリオル

ガノシロキサン／（メタ）アクリル酸エステル複合ゴム量が低くなるため耐衝撃性が低くなりやすい。顔料着色性と耐衝撃性の両方を考慮すると、好ましくは50～70重量%、さらに好ましくは50～60重量%である。

上記グラフト成分に用いる芳香族アルケニル化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等であり、メタクリル酸エステルとしては例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等であり、アクリル酸エステルとしては例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル等であり、シアン化ビニル化合物としては例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル等である。このうち、グラフト共重合体（G）を含む熱可塑性樹脂組成物の熱安定性を考慮するとスチレンおよびアクリロニトリルの混合物が好ましい。

他の熱可塑性樹脂（F）としては、特に制限はなく、例えば、ポリメタクリル酸メチル、アクリロニトリル-スチレン共重合体（AS樹脂）、アクリロニトリル-スチレン-N-置換マレイミド三元共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸-N-置換マレイミド三元共重合体、ポリカーボネート樹脂、ポリブチレンテレフタレート（PBT樹脂）、ポリエチレンテレフタレート（PET樹脂）、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、スチレン-ブタジエーン-スチレン（SBS）、スチレン-ブタジエン（SBR）、水素添加SBS、スチレン-イソプレン-スチレン（SIS）等のスチレン系エラストマー、各種オレフィン系エラストマー、各種ポリエステル系エラストマー、ポリスチレン、メタクリル酸メチル-スチレン共重合体（MS樹脂）、アクリロニトリル-スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、ポリアセタール樹脂、変性ポリフェニレンエーテル（変性PPE樹脂）、エチレン-酢酸ビニル共重合体、PPS樹脂、PES樹脂、PEEK樹脂、ポリアリレート、液晶ポリエステル樹脂およびポリアミド樹脂（ナイロン）等が挙げられ、これらを単独で、または、二種以上を併用して用いることができる。

本発明においては、グラフト共重合体（G）が1～100重量%、他のグラフト共重合体（S）が99～0重量%、他の熱可塑性樹脂（F）が99～0重量%からなる熱可塑性樹脂組成物100重量部に対して、難燃性能を付与する目的に

より、さらに臭素系難燃剤 5～40 重量部、アンチモン化合物 0.1～20 重量部、リン系難燃剤 1～40 重量部を配合することができる。

臭素系難燃剤としては、特に制限はなく、公知のものが利用できるが、例えば、テトラブロモビスフェノール A およびその誘導体、テトラブロモビスフェノール S、テトラブロモ無水フタル酸、ヘキサブロモベンゼン、臭素化ジフェニルエーテル、臭素化ポリカーボネートオリゴマーおよびその末端変性品、臭素化エポキシ樹脂（ビスフェノール A タイプ、ノボラックタイプ）およびその末端変性品、臭素化フェノキシ樹脂、トリスブロモフェニルフォスフェート、臭素化ポリスチレン、臭素化フェニレンエーテルオリゴマー等が好ましく用いられる。臭素系難燃剤は、用いられる臭素系難燃剤の種類によっても異なるが、臭素含有量が 10 重量%以上のものが好ましく、さらには 40～85 重量%程度のものが好ましい。このような臭素含有量の臭素系難燃剤を使用すると、熱可塑性樹脂組成物への難燃性付与が高いため好ましい。臭素含有量の割合が高いものほど、少ない添加量で難燃性以外の樹脂物性を損なうことなく難燃性を発現できる。

臭素系難燃剤の配合量は、要求される難燃性の程度にもよるが、熱可塑性樹脂組成物 100 重量部に対し、通常 5～40 重量部、好ましくは 10～35 重量部である。5 重量部未満では熱可塑性樹脂組成物への難燃性付与効果が不十分となり、40 重量部を超えると耐衝撃性や耐熱性が低下する。

アンチモン化合物は、熱可塑性樹脂組成物の難燃性をさらに向上させるために添加でき、公知のものが利用できる。例えば、三酸化アンチモン、五酸化アンチモンおよびアンチモン酸ソーダ等のアンチモン酸塩等が挙げられる。これらのアンチモン化合物としては、表面に処理を施したものも工業的に入手可能であり、このように表面処理を施したものを使用してもよい。

アンチモン化合物の使用量は、グラフト共重合体（G）1～100 重量%、他のグラフト共重合体（S）99～0 重量%、他の熱可塑性樹脂（F）99～0 重量%からなる熱可塑性樹脂組成物 100 重量部に対して、0.1～20 重量部である。20 重量部を超えると、最終的に得られる熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が低下する場合がある。0.1 重量部未満では、アンチモン化合物による難燃性の向上が不十分となる場合がある。

本発明で用いられるリン系難燃剤としては、特に制限はなく、公知のものが利用できるが、例えば、トリメチルフォスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリキシルフォスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジイソプロピルフェニルホスフェート、トリス（クロロエチル）ホスフェート、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジエチル、レゾルシニルジフェニルフォスフェート等のモノフォスフェート、ビスフェノールA-ビスホスフェート、ヒドロキノン-ビスホスフェート、ジヒドロキシビフェニル-ビスフォスフェート等のフェニレンビス（ジフェニルフォスフェート）、フェニレンビス（ジキシリルフェスフェート）、フェニレンビス（ジトリルフォスフェート）、ビスフェノールA-ビス（ジフェニルフォスフェート）、ビスフェノールA-ビス（ジキシリルフォスフェート）、ビスフェノールA-ビス（ジトリルフォスフェート）、ビフェニレンビス（ジフェニルフォスフェート）、ビフェニレンビス（ジキシリルフォスフェート）、ビフェニレンビス（ジトリルフォスフェート）等のポリホスフェート、ポリリン酸、赤リン等の無機化合物等が例示され、好ましくはモノフォスフェート、フェニレンビス（ジフェニルフォスフェート）または赤リンが用いられる。これらは1種または2種以上を併用することができる。

リン系難燃剤の配合量としては、要求される難燃性の程度やリン系化合物の種類にもよるが、グラフト共重合体（G）1～100重量%、他のグラフト共重合体（S）99～0重量%、他の熱可塑性樹脂（F）99～0重量%からなる熱可塑性樹脂組成物100重量部に対し、通常1～40重量部、好ましくは2～30重量部である。1重量部未満では樹脂組成物への難燃性付与効果が不十分となり、30重量部を超えると耐衝撃性や耐熱性が低下する。この場合、リン系難燃剤1～40重量部とともに、臭素系難燃剤0～20重量部が配合されていることが好ましい。

また、熱可塑性樹脂組成物には、さらに難燃性を向上させるために、ポリテトラフルオロエチレン、塩素化ポリエチレン、シリコンオイルから選ばれる少な

くとも一種の難燃助剤が、熱可塑性樹脂組成物に対して配合されていてもよい。

使用されるポリテトラフルオロエチレンの組成には特に制限はなく、公知のものを使用できるが、分子量が100万以上のポリテトラフルオロエチレンが好ましい。ポリテトラフルオロエチレンの分子量が100万未満では、高度の難燃性、例えば、UL94規格（米国アンダーライタース・ラボラトリーズ）試験を満足させるためには多量の上記難燃剤の添加を必要とし、その結果、最終的に得られる熱可塑性樹脂組成物の成形性と機械的強度が低下する場合がある。

塩素化ポリエチレンは、その種類には特に制限はなく、公知のものを使用できるが、塩素含有量が20～70重量%であるものが好ましく、さらには30～50重量%のものがより好ましい。

シリコーンオイルとして、例えばポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリメチルヒドロジエンシロキサン等が挙げられる。さらには、アルキル基の炭素数が通常1～18個であるポリジアルキルシロキサンのアルキル基を、エポキシ変性、アルキル変性、アミノ変性、カルボキシル変性、およびアルコール変性して得られる変性シリコーンオイルも使用できる。使用されるシリコーンオイルの粘度は、25℃の温度において、通常1～10000cStであり、好ましくは5～5000cSt、より好ましくは5～2000cStである。粘度が1cSt未満では、目的である難燃性を向上させる効果が乏しく、一方、10000cStを超えると樹脂への相溶性が低下する。

ポリテトラフルオロエチレン、塩素化ポリエチレン、シリコーンオイルはそれぞれ単独で使用しても、2種類以上を併用してもよく、グラフト共重合体（G）1～100重量%、他のグラフト共重合体（S）99～0重量%、他の熱可塑性樹脂（F）99～0重量%からなる熱可塑性樹脂組成物100重量部に対して、これらの合計が0.0001～5重量部の範囲で配合される。0.0001重量部未満では、燃焼時のドリップがしやすくなるなど、高度の難燃性付与が不十分となる傾向がある。一方、5重量部を超えると、成形性、成形品の外観、耐熱性、耐衝撃性が低下する傾向にある。特に、シリコーンオイルが使用された場合は、シリコーンオイルが樹脂表面にブリードアウトする場合がある。シリコーンオイル単独の場合は、熱可塑性樹脂組成物100重量部に対して、0.005～2

重量部であることが好ましい。

これら難燃助剤は、熱可塑性樹脂組成物に単独で配合添加されても、塩素化ポリエチレンやシリコンオイルと組み合わせて配合されてもよい。好ましくは、これら難燃助剤を用いた難燃性の向上効果としては、塩素化ポリエチレンやシリコンオイルよりもポリテトラフルオロエチレンが優れているので、ポリテトラフルオロエチレンを単独で使用することが好ましい。

熱可塑性樹脂組成物には、さらに剛性を高めたり線膨張係数を低く抑える目的で、無機系充填剤を配合することができる。このような無機系充填剤の例としては、ガラス繊維、炭素繊維、ウォラストナイト、タルク、マイカ、ガラス箔、チタン酸カリウム等の無機繊維の1種以上を添加することができる。無機系充填剤の配合量は、グラフト共重合体(G) 1～100重量%、他のグラフト共重合体(S) 99～0重量%、他の熱可塑性樹脂(F) 99～0重量%からなる熱可塑性樹脂組成物100重量部に対して、1～50重量部の添加が好ましく、より好ましくは5～40重量部である。このような範囲で無機系充填剤を配合すると、熱可塑性樹脂組成物の衝撃強度、成形性や剛性のバランスに優れる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、例えば、粉末、ビーズ、またはペレット状の熱可塑性樹脂(F)とグラフト共重合体(G)、その他のグラフト共重合体(S)を所定量秤量して混合し、この混合物を熔融混練する方法で製造できる。熔融混練する際には、押出機または、バンバリーミキサー、加圧ニーダー、ロール等の混練機等を用いる。グラフト共重合体(G)やこれを含む熱可塑性樹脂組成物は、そのまま成形品の製造原料に供することができる。また、必要に応じて、この熱可塑性樹脂組成物に、染料、顔料、安定剤、補強剤、充填材、難燃剤、発泡剤、滑剤、可塑剤、帯電防止剤等を配合することができる。そして、射出成形法、押出成形法、ブロー成形法、圧縮成形法、カレンダー成形法、インフレーション成形法等の各種成形方法によって、グラフト共重合体(G)やこれを含む熱可塑性樹脂組成物を目的の成形品とすることができる。

本発明のグラフト共重合体(G)を含む熱可塑性樹脂組成物は様々な成形品に使用でき、工業的用途例としては、車両部品、特に無塗装で使用される各種外装・内装部品、壁材、窓枠等の建材部品、食器、玩具、掃除機ハウジング、テレビ

ジョンハウジング、エアコンハウジング等の家電部品、インテリア部材、船舶部材および通信機器ハウジング、ノートパソコンハウジング、PDAハウジング、液晶プロジェクターハウジング等の電機機器ハウジングが挙げられる。

実施例

以下、実施例および比較例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の例に限定されるものではない。

なお、以下の例中の%および部数は明記しない限りは重量基準とする。また、以下の実施例および比較例中での各種物性は以下の方法により測定した。

(1) ラテックス中のゴム質重合体の重量平均粒子径、および100nm未満の粒子の重量比率

MATEC APPLIED SCIENCES社製サブミクロン粒度分布測定器「CHDF-2000」を用いて測定した。

(2) グラフト共重合体中の乳化剤残渣量

グラフト共重合体中に含まれる乳化剤残渣をアセトン溶媒中で、メタノールと塩酸によりメチルエステル化させた後、濾過した。次いで、濾液中の溶媒を減圧除去した後の残渣をノルマルヘキサンに溶解させこれを水洗した後、ガスクロマトグラフィー（島津製作所（株）製「GC-14B」）にて定量分析し求めた。

(3) グラフト共重合体の重量が1%減少する温度の測定

セイコー電子工業（株）製「TG/DTA200型」を用い、昇温条件20℃/分の条件で測定した。

[参考例1：ブタジエン系重合体ラテックス（B-1）の製造]

下記の各成分を攪拌装置および温度計付きステンレス製オートクレーブに仕込んだ。

イオン交換水（以下、水と略記）	145部
不均化ロジン酸カリウム	1.0部
オレイン酸カリウム	1.0部
ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート二水和物	0.4部

無水硫酸ナトリウム	0. 1 部
ターシャリドデシルメルカプタン	0. 3 部
ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド	0. 5 部
1, 3-ブタジエン	26. 2 部
スチレン	1. 4 部

これを内温 50℃ に昇温し、

ピロリン酸ナトリウムが	0. 5 部
硫酸第一鉄七水塩	0. 005 部
水	5 部

からなる水溶液を添加し、重合を開始した。重合温度 57℃ で、

1, 3-ブタジエン	68. 6 部
スチレン	3. 6 部

からなる混合物を圧力ポンプにて滴下供給した。次いで、重合転化率が 40% に達した時点で、

ノルマルドデシルメルカプタン	0. 3 部
----------------	--------

を添加しさらに重合を継続した。8 時間後、残存した 1, 3-ブタジエンを除去し、固形分が 40. 2%、重合転化率が 97%、重量平均粒子径 70 nm のブタジエン系重合体ラテックス (B-1) を得た。

[参考例 2 : 肥大化用酸基含有共重合体 (K-1) の製造]

試薬注入器、冷却管、ジャケット加熱器および攪拌装置を備えたガラス製反応器 (以下、ガラス製反応器と略記) 内に、窒素気流下で下記各成分を仕込み、攪拌を行いながら内温 65℃ に昇温した。

オレイン酸カリウム	2. 2 部
ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム	2. 5 部
ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート二水和物	0. 3 部
硫酸第一鉄七水塩	0. 003 部
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0. 009 部
イオン交換水	200 部

これに、

アクリル酸 n-ブチル	81.5部
メタクリル酸	18.5部
クメンヒドロパーオキシド	0.5部

からなる混合物を2時間かけて添加し、添加終了後も2時間そのままの温度で重合を継続した。重合転化率は98%であり、重量平均粒子径150nmの肥大化用酸基含有共重合体ラテックス(K-1)を得た。

[参考例3：肥大化用酸基含有共重合体(K-2)の製造]

参考例2の酸基含有共重合体(K-1)の製造例において、用いるアクリル酸 n-ブチルを85.0部に、メタクリル酸を15.0部に変更した以外は同様にして重合を行い、重量平均粒子径120nmである肥大化用酸基含有共重合体ラテックス(K-2)を製造した。

[参考例4：肥大化用酸基含有共重合体(K-3)の製造]

参考例2の酸基含有共重合体(K-1)の製造例において、用いるアクリル酸 n-ブチルを79.0部に、メタクリル酸を21.0部に変更した以外は同様にして重合を行い、重量平均粒子径165nmである肥大化用酸基含有共重合体ラテックス(K-3)を製造した。

[実施例1：グラフト共重合体(G-1)の製造]

参考例1で調製した

ブタジエン系重合体ラテックス(B-1、固形分)	100部
-------------------------	------

に、参考例2で調製した

肥大化用酸基含有共重合体(K-1)ラテックス(固形分として)

2.1部

を室温にて攪拌しながら添加し、さらに30分間攪拌を続け肥大化ブタジエン系重合体ラテックスを得た。肥大化後のブタジエン系重合体の重量平均粒子径は380nmであった。

次にガラス製反応器に、

肥大化ブタジエン系重合体ラテックス（固形分として）	10部
アルケニルコハク酸ジカリウム	

（花王（株）製ラテムルASK、実量として、以下同じ）	0.3部
水（肥大化ブタジエン系重合体ラテックス中の水を含む）	175部

を仕込み、これに攪拌下で、

アクリル酸n-ブチル	40部
メタクリル酸アリル	0.16部
1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレート	0.08部
ターシャリーブチルヒドロパーオキサイド	0.1部

からなる混合物を添加した。

この反応器に窒素気流を通じることによって、雰囲気窒素置換を行い、60℃まで昇温した。内部の液温が50℃となった時点で、

硫酸第一鉄七水塩	0.00015部
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.00045部
ロンガリット	0.24部
水	5.0部

からなる水溶液を添加した後、内温を75℃に上昇させ、ラジカル重合を開始させた。1時間この状態を維持し、アクリル酸エステル成分の重合を完結させ肥大化ブタジエン系重合体とアクリル酸n-ブチルゴムとの複合ゴム系ゴム質重合体のラテックスを得た。この複合ゴム系ゴム質重合体ラテックスを少量サンプリングして測定した重量平均粒子径は300nmで、全重量中の100nm未満の粒子の重量割合は8%であった。

次に、

ロンガリット	0.15部
アルケニルコハク酸ジカリウム	0.65部
水	10部

からなる水溶液を添加し、次いで、

アクリロニトリル	6.3部
----------	------

スチレン 18.7部

ターシャリーブチルヒドロパーオキシド 0.11部

の混合液を1時間にわたって滴下し重合した。滴下終了から5分後、

硫酸第一鉄七水塩 0.001部

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 0.003部

ロンガリット 0.15部

水 5部

に溶解させた水溶液を添加し、次いで、

アクリロニトリル 6.3部

スチレン 18.7部

ターシャリーブチルヒドロパーオキシド 0.19部

ノルマルオクチルメルカプタン 0.014部

からなる混合液を1時間にわたって滴下し重合した。滴下終了後、温度75℃の状態を10分間保持した後冷却し、内温が60℃となった時点で、

抗酸化剤（川口化学工業（株）製アンテージW500） 0.2部

アルケニルコハク酸ジカリウム 0.2部

水 5部

からなる分散液を添加した。以上の操作により、肥大化ブタジエン系重合体とアクリル酸n-ブチルゴムとの複合ゴム系ゴム質重合体に、アクリロニトリル/スチレンをグラフト重合させたグラフト共重合体のラテックスを得た。

次いで、上記重合ラテックスを全ラテックスの1.2倍量の45℃に加熱した硫酸0.6%水溶液中に攪拌しながら投入し、重合体を凝析させた。次いで液温を65℃に上昇させ5分間保持した後、液温を90℃まで上昇させた。次いで析出物を分離した後、この回収物を10倍量の水中に投入後10分間攪拌することで洗浄処理を実施した。この分散液を遠心脱水機に脱水処理し、さらに80℃で16時間乾燥し、グラフト共重合体（G-1）を得た。

グラフト共重合体（G-1）に残存する乳化剤残渣量の測定結果およびTG-DTAを20℃/分の条件で測定した際の1%重量減少温度の測定結果を表1に示す。

〔実施例 2 : グラフト共重合体 (G-2) の製造〕

実施例 1 のグラフト共重合体 (G-1) の製造手順において、肥大化ブタジエン系重合体ラテックスとともに添加するアルケニルコハク酸ジカリウムの量を 0.3 部から 0.9 部に、また複合ゴム系ゴム質重合体ラテックスに添加するアルケニルコハク酸ジカリウムの量を 0.65 部から 0.05 部に変更する以外は同様の方法で、グラフト共重合体 (G-2) を製造した。

また、グラフト共重合体 (G-2) に残存する乳化剤残渣量の測定結果および TG-DTA を 20℃/分の条件で測定した際の 1% 重量減少温度の測定結果等を表 1 に示す。

〔実施例 3〕 グラフト共重合体 (G-3) の製造〕

実施例 1 のグラフト共重合体 (G-1) の製造手順において、肥大化ブタジエン系重合体ラテックスとともに添加するアルケニルコハク酸ジカリウムの量を 0.3 部から 0 部に、また複合ゴム系ゴム質重合体ラテックスに添加するアルケニルコハク酸ジカリウムの量を 0.65 部から 0.95 部に変更する以外は同様の方法で、グラフト共重合体 (G-3) を製造した。

また、グラフト共重合体 (G-3) に残存する乳化剤残渣量の測定結果および TG-DTA を 20℃/分の条件で測定した際の 1% 重量減少温度の測定結果などを表 1 に示す。

〔実施例 4〕 グラフト共重合体 (G-4) の製造〕

実施例 1 のグラフト共重合体 (G-1) の製造手順において、酸基含有共重合体ラテックス (K-1) を (K-2) に変更する以外は同様の方法で、グラフト共重合体 (G-4) を製造した。

また、グラフト共重合体 (G-4) に残存する乳化剤残渣量の測定結果および TG-DTA を 20℃/分の条件で測定した際の 1% 重量減少温度の測定結果などを表 1 に示す。

〔実施例 5〕 グラフト共重合体 (G-5) の製造

実施例 1 のグラフト共重合体 (G-1) の製造手順において、酸基含有共重合体ラテックス (K-1) を (K-3) に変更する以外は同様の方法で、グラフト共重合体 (G-5) を製造した。

また、グラフト共重合体 (G-5) に残存する乳化剤残渣量の測定結果および TG-DTA を 20℃/分の条件で測定した際の 1% 重量減少温度の測定結果などを表 1 に示す。

〔実施例 6〕 グラフト共重合体 (G-6) の製造

実施例 1 のグラフト共重合体 (G-1) の製造手順において、使用する肥大化ブタジエン系重合体の使用量を 5 部 (固形分) に変更し、さらにアクリルゴムを構成するアクリル酸 n-ブチルを 45 部、メタクリル酸アリルを 0.18 部、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート を 0.1 部に変更した以外は同様の方法で、グラフト共重合体 (G-6) を製造した。

また、グラフト共重合体 (G-6) に残存する乳化剤残渣量の測定結果および TG-DTA を 20℃/分の条件で測定した際の 1% 重量減少温度の測定結果などを表 1 に示す。

〔実施例 7〕 グラフト共重合体 (G-7) の製造

実施例 1 のグラフト共重合体 (G-1) の製造手順において、使用する肥大化ブタジエン系重合体の使用量を 20 部 (固形分) に変更し、さらにアクリルゴムを構成するアクリル酸 n-ブチルを 30 部、メタクリル酸アリルを 0.12 部、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート を 0.06 部に変更した以外は同様の方法で、グラフト共重合体 (G-7) を製造した。

また、グラフト共重合体 (G-7) に残存する乳化剤残渣量の測定結果および TG-DTA を 20℃/分の条件で測定した際の 1% 重量減少温度の測定結果などを表 1 に示す。

〔比較例 1 : グラフト共重合体 (H-1) の製造〕

実施例 1 のグラフト共重合体 (G-1) の製造手順において、複合ゴム系ゴム質重合体ラテックスに添加するアルケニルコハク酸ジカリウムの量を 0.65 部から 2.0 部に変更する以外は同様の方法で、グラフト共重合体 (H-1) を製造した。

また、グラフト共重合体 (H-1) に残存する乳化剤残渣量の測定結果および TG-DTA を 20℃/分の条件で測定した際の 1% 重量減少温度の測定結果などを表 1 に示す。

[比較例 2 : グラフト共重合体 (H-2) の製造]

実施例 1 のグラフト共重合体 (G-1) の製造手順において、複合ゴム系ゴム質重合体ラテックスに添加するアルケニルコハク酸ジカリウムの量を 0.65 部から 0.05 部に変更する以外は同様の方法で、グラフト共重合体 (H-2) を製造した。

また、グラフト共重合体 (H-1) に残存する乳化剤残渣量の測定結果および TG-DTA を 20℃/分の条件で測定した際の 1% 重量減少温度の測定結果などを表 1 に示す。

表 1

実施例 1		実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2
グラフト共重合体の種類		G-1	G-2	G-3	G-4	G-5	G-6	G-7	H-2
ブタジエン系重合体の 肥大化後の重量平均粒子径 (nm)		380	380	380	330	420	380	380	380
複合ゴム系 ゴム質 重合体	ブタジエン系重合体 (重量%)	20	20	20	20	20	10	20	20
	重量平均粒子径 (nm)	300	285	327	334	310	278	300	300
	<100nm 粒子の割合 (重量%)	8	21	3	6	12	16	9	11
	グラフト共重合体 (G)	0.3	0.9	0.0	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
に対する乳化剤 仕込み部数 ^{*,1}		0.65	0.05	0.95	0.65	0.65	0.65	2.0	0.05
乳化剤残渣量 (重量%)		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
1%重量減少温度 (°C)		1.3	1.5	1.4	1.4	1.3	1.2	1.7	0.4
		320	319	321	322	316	316	309	330

①: 複合ゴム系ゴム質重合体の製造前に添加

②: 複合ゴム系ゴム質重合体の製造後に添加

③: 冷却後に添加

*,1: グラフト共重合体 100 重量部に対する重量部数

[参考例5] ABS樹脂(S-1)の製造

ガラス製反応器内に、

ブタジエン系重合体ラテックス(B-1、固形分として) 48.9部
を入れ(室温)、次いで攪拌下で、

酸基含有共重合体ラテックス(K-2、固形分) 1.1部
を投入した。室温のまま引続き60分間攪拌し、重量平均粒子径が330nm、
固形分が39.9%である肥大化されたブタジエン系ゴム質重合体ラテックスを
得た。

この肥大化されたブタジエン系ゴム質重合体ラテックスに、

水(ゴム質重合体ラテックスに含まれる水を含む) 140部

ブドウ糖 0.6部

無水ピロリン酸ナトリウム 0.01部

硫酸第1鉄七水塩 0.005部

水酸化ナトリウム 0.1部

を仕込み、攪拌下で窒素置換した後50℃に昇温した。これに、

アクリロニトリル 15部

スチレン 35部

t-ブチルメルカプタン 0.5部

クメンヒドロパーオキシド 0.3部

からなる混合物を180分かけて滴下し、その間内温が65℃を越えない様にコントロールした。

滴下終了後、

クメンヒドロパーオキシド 0.12部

を添加し、さらに1時間保持し冷却した。得られたラテックスに、

抗酸化剤(川口化学工業(株)製アンテージW400) 1部

を添加し、このグラフト重合体ラテックスと同量の1.2%硫酸水溶液(70℃
)中に投入して凝固し、さらに90℃に昇温して5分間保持した後に脱水、洗浄、
乾燥して乳白色粉末のブタジエン系グラフト重合体(ABS樹脂、S-1)を得た。

[参考例6：エチレンープロピレンー非共役ジエン系ゴムグラフト共重合体]
エチレンープロピレンー非共役ジエン系ゴムグラフト共重合体として、テクノ
ポリマー社製AES樹脂「W220」を使用した。

[参考例7：ポリオルガノシロキサン（L-1）ラテックスの製造]

オクタメチルシクロテトラシロキサン 98部

γ-メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン 2部

を混合してシロキサン系混合物100部を得た。これに、

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.67部

を溶解したイオン交換水300部を添加し、ホモミキサーにて10000回転/
分で2分間攪拌した後、ホモジナイザーに200kg/cm²の圧力で1回通し
、安定な予備混合オルガノシロキサンラテックスを得た。

一方、試薬注入容器、冷却管、ジャケット加熱機および攪拌装置を備えた反応
器内に、

ドデシルベンゼンスルホン酸 10部

水 90部

を投入し、10%のドデシルベンゼンスルホン酸水溶液を調製した。

この水溶液を85℃に加熱した状態で、予備混合オルガノシロキサンラテック
スを4時間に亘って滴下し、滴下終了後1時間温度を維持し、冷却した。次いで
この反応物を苛性ソーダ水溶液でpH7に中和した。

このようにして得られたポリオルガノシロキサン（L-1）ラテックスを17
0℃で30分間乾燥して固形分を求めたところ、17.7%であった。また、ラ
テックス中のポリオルガノシロキサン（L-1）の重量平均粒子径は50nmで
あった。

[参考例8：グラフト共重合体（S-3a）の製造]

ガラス製反応器内に、参考例7で製造した、

ポリオルガノシロキサン（L-1）ラテックス（固形分） 8.0部

エマールNC-35 (ポリオキシエチレンアルキル

フェニルエーテルサルフェート; 花王 (株) 製) 0. 2 部

水 ((L-1) ラテックス中の水を含む) 200 部

を混合した後、

アクリル酸n-ブチル 42 部

メタクリル酸アリル 0. 3 部

1, 3-ブチレンジグリコールジメタクリレート 0. 1 部

t-ブチルヒドロパーオキサイド 0. 11 部

の混合物を添加した。

攪拌しつつこの反応器に窒素気流を通じることによって、雰囲気窒素置換を行い、60℃まで昇温した。内部の液温が60℃となった時点で、

硫酸第一鉄 0. 000075 部

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 0. 000225 部

ロンガリット 0. 2 部

水 10 部

からなる水溶液を添加し、ラジカル重合を開始させた。アクリル酸エステル成分の重合により、液温は78℃まで上昇した。1時間この状態を維持し、アクリル酸エステル成分の重合を完結させポリオルガノシロキサン(L-1)とアクリル酸n-ブチルゴムとの複合ゴム質重合体のラテックスを得た。

反応器内部の液温が70℃に低下した後、

ロンガリット 0. 25 部

水 10 部

からなる水溶液を添加し、次いで

アクリロニトリル 2. 5 部

スチレン 7. 5 部

t-ブチルヒドロパーオキサイド 0. 05 部

の混合液を2時間にわたって滴下し重合した。滴下終了後、温度60℃の状態を1時間保持した後、

硫酸第一鉄 0. 001 部

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0. 0 0 3 部
ロンガリット	0. 2 部
エマールNC-35 (花王 (株) 製)	0. 2 部
水	1 0 部

からなる水溶液を添加し、次いで

アクリロニトリル	1 0 部
スチレン	3 0 部
n-ブチルヒドロパーオキシド	0. 2 部

の混合液を2時間にわたって滴下し重合した。滴下終了後、温度60℃の状態を0. 5時間保持した後、

キュメンヒドロパーオキシド	0. 0 5 部
---------------	----------

を添加し、さらに温度60℃の状態を0. 5時間保持した後冷却した。このラテックスに、

アルケニルコハク酸ジカリウム	0. 5 部
----------------	--------

添加し、ポリオルガノシロキサン (L-1) とアクリル酸n-ブチルゴムとからなる複合ゴム質重合体に、アクリロニトリル/スチレンをグラフト重合させたグラフト共重合体のラテックスを得た。

次いで酢酸カルシウムを1%の割合で溶解した水溶液150部を60℃に加熱し攪拌した。この中へグラフト共重合体 (S-3a) のラテックス100部を徐々に滴下し凝固した。次いで析出物を分離し、洗浄した後、2分間脱水処理した。次いで、85℃で24時間乾燥し、グラフト共重合体 (S-3a) を得た。

[参考例9：ポリオルガノシロキサン (L-2) ラテックスの製造]

オクタメチルシクロテトラシロキサン	9 7. 5 部
γ-メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン	0. 5 部
テトラエトキシシラン	2 部

を混合してシロキサン系混合物100部を得た。これに、

ドデシルベンゼンスルホン酸	1 部
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	1 部

水

200部

からなる水溶液を添加し、ホモミキサーにて10000回転/分で2分間攪拌した後、ホモジナイザーに200 kg/cm²の圧力で1回通し、安定な予備混合オルガノシロキサンラテックスを得た。

この予備混合オルガノシロキサンラテックスを、ガラス製反応器内に入れ、攪拌混合しながら80℃で5時間加熱した後約20℃に冷却し、そのまま48時間放置した。次いでこの反応物を苛性ソーダ水溶液でpH7に中和し重合を完結した。

このようにして得られたポリオルガノシロキサン(L-2)ラテックスを170℃で30分間乾燥して固形分を求めたところ、36.5%であった。また、ラテックス中のポリオルガノシロキサン(L-2)の重量平均粒子径は160 nmであった。

[参考例10：グラフト共重合体(S-3b)の製造]

試薬注入容器、冷却管、ジャケット加熱機および攪拌装置を備えた反応器内に、参考例6で製造した、

ポリオルガノシロキサン(L-2)ラテックス(固形分) 30部

水 295部

を加え、窒素置換した後に50℃に昇温し、

アクリル酸n-ブチル 37.5部

メタクリル酸アリル 2.5部

t-ブチルヒドロパーオキシド 0.3部

からなる混合物を添加して室温のまま30分間攪拌した。次いで、

硫酸第一鉄七水塩 0.0003部

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 0.001部

ロンガリット 0.17部

イオン交換水 5部

からなる水溶液を添加してラジカル重合を開始させ、その後内温70℃で2時間重合を保持し、アクリル酸エステル成分の重合を完結させ複合ゴム質重合体のラ

テックスを得た。このラテックスを一部採取し、複合ゴム質重合体の重量平均粒子径を測定したところ、190 nmであった。

この複合ゴム質重合体ラテックスに、

アクリロニトリル	9 部
スチレン	21 部
t-ブチルヒドロパーオキシド	0.3 部

からなる混合物を、内温70℃にて45分間にわたり滴下し、その後70℃で4時間保持し、複合ゴム質重合体へのグラフト重合を完結した。

このグラフト共重合体(S-3b)ラテックスを、同量の12%塩化カルシウム60℃水溶液中に攪拌しながら投入し、その後、80℃にて5分間、さらに95℃にて5分間保持することにより凝固した。次いで析出物を分離し、洗浄した後、遠心脱水処理した。次いで、85℃で24時間乾燥し、グラフト共重合体(S-3b)を得た。

[参考例11：他の熱可塑性樹脂(F-1)の製造]

アクリロニトリル29部およびスチレン71部よりなり、N,N-ジメチルホルムアミド溶液から25℃で測定した還元粘度が0.60 dl/gであるアクリロニトリル-スチレン共重合体(F-1)を公知の懸濁重合により製造した。

[参考例12：他の熱可塑性樹脂(F-2)の製造]

アクリロニトリル20部、スチレン53部そしてN-フェニルマレイミド27部よりなり、N,N-ジメチルホルムアミド溶液から25℃で測定した還元粘度が0.65 dl/gであるアクリロニトリル-スチレン-N-フェニルマレイミド三元共重合体(F-2)を公知の連続溶液重合により製造した。

[参考例13：他の熱可塑性樹脂(F-3)の製造]

アクリロニトリル25部、スチレン74.6部そしてメタクリル酸グリシジル0.4部よりなり、N,N-ジメチルホルムアミド溶液から25℃で測定した還元粘度が0.50 dl/gであるエポキシ基を含有するアクリロニトリル-スチ

レン-メタクリル酸グリシジル三元共重合体 (F-3) を公知の懸濁重合により製造した。

[製造例 14 : 他の熱可塑性樹脂 (F-4) の製造]

アクリロニトリル 7 部、スチレン 23 部、メタクリル酸メチル 70 部よりなり、N,N-ジメチルホルムアミド溶液から 25℃ で測定した還元粘度が 0.38 dl/g であるアクリロニトリル-スチレン-メタクリル酸メチル三元共重合体 (F-4) を公知の懸濁重合により製造した。

[参考例 15 : 他の熱可塑性樹脂 (F-5) の製造]

メタクリル酸メチル 99 部およびアクリル酸メチル 1 部からなり、N,N-ジメチルホルムアミド溶液から 25℃ で測定した還元粘度が 0.25 dl/g であるアクリル樹脂 (F-5) を公知の懸濁重合により製造した。

[参考例 16 : 他の熱可塑性樹脂 (F-6) ~ (F-9)]

ポリカーボネート樹脂 (F-6) として、三菱エンブラ (株) 製「ユーピロン S2000F」、ポリエステル樹脂 (F-7) として三菱レイヨン (株) 製「タフペット N1300」、超高分子量アクリル系樹脂 (F-8) として三菱レイヨン (株) 製「メタブレン P-531」、塩化ビニル樹脂 (F-9) として信越化学工業 (株) 製「TK-1000」(重合度 1,000) を使用した。

[実施例 8 ~ 86 および比較例 3 ~ 27 : 熱可塑性樹脂組成物の製造とその性能評価]

実施例 1 ~ 7 および比較例 1 および 2 で製造した各グラフト共重合体 (G-1 ~ 7 および H-1 および 2) と、必要に応じてその他のグラフト共重合体 (S-1, 2, 3a, 3b)、その他の熱可塑性樹脂 (F-1 ~ 9)、旭電化 (株) 製「アデカスタブ C」0.3 部、ステアリン酸バリウム部 0.3、エチレンビスステアリルアミド 0.4 部、カーボンブラック (三菱化学 (株) 製 #960) 0.8 部を表 2 ~ 16 に示すようにヘンシェルミキサーを用いて混合し、この混合物

を230～260℃に加熱した脱気式押出機（池貝鉄工（株）製PCM-30）に供給し、混練してペレットを得た。

ここで、臭素系難燃剤として片末端変性テトラブロモビスフェノールA（坂本薬品（株）製「SR-T104N」）、アンチモン化合物として三酸化アンチモン、塩素化ポリエチレンとしてダイソー（株）製「E-230」、ポリテトラフルオロエチレンとしてダイキン工業（株）製「F201L」、シリコンオイルとして東レダウコーニング（株）製「SH-200」、リン系難燃剤としてトリフェニルホスフェートおよび赤リンを使用した。さらに、ガラス繊維として日本電気硝子（株）製「EC SO3T-34」を、炭素繊維として三菱レイヨン（株）製「パイロフィルTR-06U」を、タルクとしてファイザーMSP（株）製「マイクロタルクMP10-52」、ウォラストナイトとして巴工業（株）製「NYGROS8」、マイカとして林化成（株）製「WG325」を使用した。

得られたペレットを用いて測定したMI、成形光沢、顔料着色性、アイゾット衝撃強度、ロックウェル硬度、成形時のガス発生、耐候性、難燃性、ショートショット圧、押出成型時のドローダウン性、線膨張係数などの評価結果を表2～16に示す。表中、配合割合の表記は重量部である。

また、これらの特性評価は以下の方法にて行った。

（4）メルトフローレイト（MI）

ASTM D1238に準拠する方法で、バレル温度200℃・加重49Nまたはバレル温度220℃・加重98Nの条件で実施した。

（5）熱可塑性樹脂組成物の光沢度

日本製鋼所（株）製射出成形機「J85-ELII」を用いて、シリンダー設定温度230℃または280℃、金型温度60℃、インジェクションスピード50%の条件で、100mm×100mm×3mm板を成形した。この成形板の光沢度を村上色彩研究所（株）製光沢計「GM-26D」で測定した。

（6）熱可塑性樹脂組成物の顔料着色性評価

日本製鋼所（株）製射出成形機「J85-ELII」を用いて、シリンダー設定温度230℃、金型温度60℃、インジェクションスピード50%の条件で、1

0 0 mm×1 0 0 mm×3 mm板を成形した。この黒着色成形板の色相測定（L*測定）を村上色彩研究所（株）製高速分光光度計「CMS-1500」を用いてJIS Z8729に準拠して行った。

（7）アイゾット衝撃強度の測定

ASTM D256に準拠した方法で行った。低温雰囲気下でのアイゾット衝撃強度は、-30℃雰囲気下で12時間以上アイゾット試験片を放置した後に測定した。

（8）表面硬度（ロックウェル硬度）の測定

ASTM D785に準拠する方法で行った。

（9）成形時のガス発生評価

日本製鋼所（株）製射出成形機「J85-ELII」を用いてシリンダー設定温度280℃、インジェクションスピード50%の条件で熔融樹脂を放流した際に発生する煙量を目視観察すした。尚、判断基準は以下の通りである。

○：煙量少ない、△：煙量中程度、×：煙量多い

（10）耐候性評価

100 mm×100 mm×3 mm白着色板をサンシャインウエザーメーター（スガ試験機（株）製）でブラックパネル温度63℃、サイクル条件60分（降雨：12分）にて600時間処理した。その場合の色差計で測定した変色の度合い（ΔE）により評価した。

（11）ショートショット圧

熱可塑性樹脂組成物の流動性の指標として、名機製作所（株）製横型成形機「M-100」を用いて、100 mm×100 mm×3 mm板をシリンダー温度240℃で成形する時の成形可能な最小圧力を成形機の最大圧力（2,000 kgf/cm²）に対する%で表示した。

（12）難燃性評価

厚さ1/16インチの試験片を山城精機（株）製射出成形機SAV-60を用いてシリンダー設定温度200℃ないし250℃、金型温度60℃の条件で作製し、この試片についてUL-94規格の垂直試験法に準じてドリップが起こるまで連続して接炎することによりドリップ開始時間を測定してUL-94グレード

を決定した。

(13) ドローダウン性評価

バレル温度 210℃ に設定した 30 mm 単軸押出機 (東洋精機 (株) 製「Labo plaskomill」) を用い、スクリュウ回転数 30 rpm にて角棒を押出成形し、押し出し機ダイスとサイジングダイス間の樹脂のたわみ幅を測定し、その量が 1 mm 以下を○、1 mm 以上を×とした。

(14) 線膨張係数

上記角棒を切り抜き、セイコー電子工業 (株) 製熱機械的分析装置「TMA-100」を使用し、-30℃～+60℃による平均線膨張係数が $6.5 \times 10^{-5} \text{ m/m/}^\circ\text{C}$ 以下の場合は○、 $6.5 \times 10^{-5} \text{ m/m/}^\circ\text{C}$ を超える場合は×とした。

表 2

		実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14
グラフト 共重合体 (重量部)	G	G-1 48	G-2 48	G-3 48	G-4 48	G-5 48	G-6 48	G-7 48
	H							
	S							
他の熱可塑性樹脂 F-1 (重量部)		52	52	52	52	52	52	52
MI (g/10min)* ¹		1.5	1.4	1.5	1.7	1.4	1.5	1.7
成形光沢 (%)	230℃成形	92	91	91	89	92	90	92
	280℃成形	80	50	83	81	69	66	79
顔料着色性 (L*)		12.2	11.8	12.8	13.3	11.6	13.0	12.0
Izod衝撃強度* ² (J/m)	23℃	265	270	200	245	250	235	240
	-30℃	90	92	75	73	91	72	96
ロックウェル硬度 (Rスケール)		94	92	94	93	92	93	93
成形時ガス発生 (280℃)		○	○	○	○	○	○	○~△
耐候性 ΔE		2.4	2.6	2.1	2.8	2.0	1.6	3.8

*¹MI: 200℃、加重49N (5kgf)*²Izod衝撃強度試片の厚みは1/4インチ

表 3

		実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	比較例 3	比較例 4
グラフト 共重合体 (重量部)	G	G-1 36	G-1 24	G-1 36	G-1 24	G-1 30		
	H						H-1 48	H-2 48
	S	S-1 12	S-2 50	S-2 25	S-3a 24	S-3a 18		
他の熱可塑性樹脂 F-1 (重量部)		52	26	39	52	52	52	52
MI (g/10min)* ¹		1.8	1.2	1.2	1.3	1.1	1.5	0.9
成形光沢 (%)	230℃成形	93	80	90	95	95	92	92
	280℃成形	84	68	75	69	73	38	81
顔料着色性 (L*)		10.2	11.1	11.8	9.5	10.4	12.3	12.1
Izod衝撃強度* ² (J/m)	23℃	320	298	285	330	300	260	255
	-30℃	111	135	120	68	95	89	88
ロックウェル硬度 (Rスケール)		93	93	94	93	94	94	94
成形時ガス発生 (280℃)		○~△	○~△	○	○	○	×	○
耐候性 ΔE		4.5	2.8	2.6	1.7	2.3	2.3	2.8

*¹MI: 200℃、加重49N (5kgf)*²Izod衝撃強度試片の厚みは1/4インチ

表 4

		実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	比較例 5	比較例 6
グラフト 共重合体 (重量部)	G	G-1 40	G-2 40	G-3 40	G-1 20	G-1 20		
	H						H-1 40	H-2 40
	S				S-3 a 20	S-3 b 20		
他の熱可塑性樹脂 (重量部)	F-1	17	17	17	17	17	17	17
	F-2	43	43	43	43	43	43	43
MI (g/10min)* ¹		3.6	3.4	3.5	4.1	3.3	3.3	2.1
Izod衝撃強度* ² (J/m)	23℃	105	110	95	110	125	100	115
	-30℃	66	63	58	70	55	62	68
成形時ガス発生 (280℃)		○	○	○	○	○	×	○

*¹MI: 220℃、加重98N (10kgf)*²Izod衝撃強度試片の厚みは1/4インチ

表 5

		実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	比較例 7	比較例 8
グラフト 共重合体 (重量部)	G	G-1 40	G-2 40	G-3 40	G-1 20	G-1 20		
	H						H-1 40	H-2 40
	S				S-3 a 20	S-3 b 20		
他の熱可塑性樹脂 F-4 (重量部)		60	60	60	60	60	60	60
MI (g/10min)* ¹		6.2	6.1	6.3	6.1	6.0	6.9	4.8
Izod衝撃強度* ² (J/m)	23℃	135	120	145	130	160	125	140
	-30℃	63	61	63	63	58	60	64
成形時ガス発生 (280℃)		○	○	○	○	○	×	○
耐候性 ΔE		1.1	1.2	1.1	1.3	0.8	1.0	1.1

*¹MI: 230℃、加重37N (3.8kgf)*²Izod衝撃強度試片の厚みは1/4インチ

表 6

		実施例30	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	比較例9	比較例10
グラフト 共重合体 (重量部)	G	G-1 40	G-2 40	G-3 40	G-1 20	G-1 20		
	H						H-1 40	H-2 40
	S				S-3 a 20	S-3 b 20		
他の熱可塑性樹脂 F-5 (重量部)		60	60	60	60	60	60	60
MI (g/10min) * ¹		2.3	2.2	2.4	2.3	2.1	2.5	1.6
Izod衝撃強度* ² (J/m)	23℃	115	105	120	110	120	110	120
	-30℃	65	63	65	66	49	61	64
成形時ガス発生(280℃)		○	○	○	○~△	○	×	○
耐候性 ΔE		0.8	0.7	0.9	1.0	0.6	0.8	0.9

*¹MI: 230℃、加重37N (3.8kgf)*²Izod衝撃強度試片の厚みは1/4インチ

表 7

		実施例34	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38	比較例11	比較例12
グラフト 共重合体 (重量部)	G	G-1 24	G-2 24	G-3 24	G-1 12	G-1 18		
	H						H-1 24	H-2 24
	S				S-3 a 12	S-3 b 6		
他の熱可塑性樹脂 (重量部)	F-1	16	16	16	16	16	16	16
	F-6	60	60	60	60	60	60	60
MI (g/10min) * ¹		7.7	7.4	7.8	7.3	7.5	7.3	5.2
Izod衝撃強度* ² (J/m)	23℃	630	650	590	725	760	620	635
	-30℃	270	255	208	265	313	248	250
成形時ガス発生(280℃)		○	○	○	○	○	×	○

*¹MI: 220℃、加重98N (10kgf)*²Izod衝撃強度試片の厚みは1/4インチ

表 8

		実施例39	実施例40	実施例41	実施例42	比較例13	比較例14
グラフト 共重合体 (重量部)	G	G-1 46	G-2 46	G-3 46	G-1 23		
	H					H-1 46	H-2 46
	S				S-3a 23		
他の熱可塑性樹脂 F-1 (重量部)		54	54	54	54	54	54
臭素系難燃剤 SR-T104N (重量部)		25	25	25	25	25	25
三酸化アンチモン (重量部)		7	7	7	7	7	7
塩素化ポリエチレン E-230 (重量部)		2.5	2.5	2.5		2.5	2.5
ポリテトラフルオロエチレン (重量部)					0.1		
シリコンオイル (重量部)		0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
MI (g/10min) * ¹		3.8	3.7	3.4	3.4	3.6	2.8
Izod衝撃強度 * ² (J/m)	23℃	118	120	105	110	116	110
	-30℃	53	55	48	62	55	52
難燃性 [UL-94]		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
成形時ガス発生 (250℃)		○	○	○	○	×	○

*¹MI : 200℃、加重49N (5kgf)*²Izod衝撃強度試片の厚みは1/4インチ

表 9

		実施例43	実施例44	実施例45	実施例46	実施例47	比較例15	比較例16
グラフト 共重合体 (重量部)	G	G-1 27	G-2 27	G-3 27	G-1 13.5	G-1 22		
	H						H-1 27	H-2 27
	S				S-3a 13.5	S-3b 5		
他の熱可塑性樹脂 (重量部)	F-1	18	18	18	18	18	18	18
	F-6	55	55	55	55	55	55	55
臭素系難燃剤 SR-T104N (重量部)		15	15	15	15	15	15	15
三酸化アンチモン (重量部)		5	5	5	5	5	5	5
MI (g/10min) * ¹		9.5	9.1	9.2	9.0	9.3	9.3	7.3
Izod衝撃強度 * ² (J/m)	23℃	450	460	435	470	490	445	440
	-30℃	190	205	183	210	220	202	188
難燃性 [UL-94]		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
成形時ガス発生 (250℃)		○	○	○	○	○	×	○

*¹MI : 220℃、加重98N (10kgf)*²Izod衝撃強度試片の厚みは1/4インチ

表 10

		実施例48	実施例49	実施例50	実施例51	実施例52	比較例17
グラフト 共重合体 (重量部)	G	G-1 20	G-2 20	G-3 20	G-1 10	G-1 10	
	H						H-1 20
	S				S-3a 10	S-3b 10	
他の熱可塑性樹脂 F-6 (重量部)		80	80	80	80	80	80
トリフェニルフォスフェート (重量部)		15	15	15	15	15	15
MI (g/10min)* ¹		25.4	24.3	26.1	24.5	25.9	27.1
Izod衝撃強度* ² (J/m) 23℃		575	545	605	510	590	580
難燃性 [UL-94]		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
成形時ガス発生 (250℃)		○~△	○~△	○~△	○~△	○~△	×

*¹MI: 220℃、加重98N (10kgf)*²Izod衝撃強度試片の厚みは1/4インチ

表 11

		実施例53	実施例54	実施例55	実施例56	実施例57	比較例18	比較例19
グラフト 共重合体 (重量部)	G	G-1 32	G-2 32	G-3 32	G-1 16	G-1 26		
	H						H-1 32	H-2 32
	S				S-3a 16	S-3b 6		
他の熱可塑性樹脂 (重量部)	F-1	28	28	28	28	28	28	28
	F-6	40	40	40	40	40	40	40
臭素系難燃剤 SR-T104N (重量部)		15	15	15	15	15	15	15
三酸化アンチモン (重量部)		3	3	3	3	3	3	3
充填剤 炭素繊維 (重量部)		12	12	12	12	12	12	12
MI (g/10min)* ¹		2.4	2.5	2.3	2.2	2.5	2.4	1.7
Izod衝撃強度* ² (J/m)	23℃	90	92	88	92	96	90	89
	-30℃	36	35	34	35	45	35	33
難燃性 [UL-94]		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
成形時ガス発生 (250℃)		○	○	○	○	○	×	○

*¹MI: 220℃、加重98N (10kgf)*²Izod衝撃強度試片の厚みは1/4インチ

表 1 2

		実施例58	実施例59	実施例60	実施例61	実施例62	比較例20
グラフト 共重合体 (重量部)	G	G-1 30	G-2 30	G-3 30	G-1 15	G-1 15	
	H						H-1 30
	S				S-3a 15	S-3b 15	
他の熱可塑性樹脂 (重量部)	F-1	20	20	20	20	20	20
	F-6	40	40	40	40	40	40
	F-7	10	10	10	10	10	10
赤リン (重量部)		5	5	5	5	5	5
MI (g/10min)* ¹		21.3	20.4	22.2	20.6	21.8	23.5
Izod衝撃強度* ² (J/m)	23℃	180	170	185	170	180	175
難燃性 [UL-94]		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
成形時ガス発生 (250℃)		○	○	○	○	○	×

*¹MI : 220℃、加重98N (10kgf)*²Izod衝撃強度試片の厚みは1/8インチ

表 1 3

		実施例63	実施例64	実施例65	実施例66	実施例67	比較例21	比較例22
グラフト 共重合体 (重量部)	G	G-1 25	G-2 25	G-3 25	G-1 13	G-1 13		
	H						H-1 25	H-2 25
	S				S-3a 12	S-3b 12		
他の熱可塑性樹脂 (重量部)	F-3	15	15	15	15	15	15	15
	F-7	60	60	60	60	60	60	60
Izod衝撃強度* ¹ (J/m)	23℃	550	510	585	525	605	560	565
ショートショット圧 (%)		28	27	28	29	27	26	31
成形時ガス発生 (280℃)		○	○	○	○	○	×	○

*¹Izod衝撃強度試片の厚みは1/4インチ

表 14

		実施例68	実施例69	実施例70	実施例71	実施例72	実施例73	実施例74	比較例23
グラフト 共重合体 (重量部)	G	G-1 25	G-1 25	G-1 25	G-2 25	G-3 25	G-1 13	G-1 13	
	H								H-1 25
	S						S-3 a 12	S-3 b 12	
他の熱可塑性樹脂 (重量部)	F-3	15	15	15	15	15	15	15	15
	F-7	60	60	60	60	60	60	60	60
充填剤	ガラス繊維	35							
	炭素繊維		30		30	30	30	30	30
	タルク			30					
Izod衝撃強度*1 (J/m)		195	225	160	180	210	185	210	215
23℃									
ショット圧 (%)		35	36	34	35	34	36	35	33
成形時ガス発生 (280℃)		○	○	○	○	○	○	○	×

*1 Izod衝撃強度試片の厚みは1/4インチ

表 1 5

		実施例75	実施例76	実施例77	実施例78	実施例79	比較例24	比較例25
グラフト 共重合体 (重量部)	G	G-1 30	G-2 30	G-3 30	G-1 15	G-1 15		
	H						H-1 30	H-2 30
	S				S-3a 15	S-3b 15		
他の熱可塑性樹脂 (重量部)	F-3	30	30	30	30	30	30	30
	F-6	20	20	20	20	20	20	20
	F-7	30	30	30	30	30	30	30
Izod衝撃強度*1 (J/m)	23℃	445	410	470	415	425	385	470
	-30℃	196	188	203	201	221	173	205
ショートショット圧 (%)		27	26	27	28	27	25	30
成形時ガス発生(280℃)		○	○	○	○	○	×	○

*1 Izod衝撃強度試片の厚みは1/4インチ

表 16

[illegible]

[実施例 87～91、比較例 28：熱可塑性樹脂組成物の製造]

実施例 1 で製造したグラフト共重合体 (G)、他のグラフト共重合体 (S) または (H) の各々単独もしくは合計 10 部と、上記塩化ビニル樹脂 88 部、他の熱可塑性樹脂 (F-1) 2 部、さらに安定剤としてジブチル錫メルカプチド (勝田加工 (株) 製「T-17MJ」) 1.5 部、ステアリン酸カルシウム 1.2 部、グリセリンモノステアレート (理研ビタミン (株) 製「リケマール S-100A」) 0.5 部、さらに充填剤として炭酸カルシウム 5 部をヘンシェルミキサーを用いて混合し、ついでバレル温度 180℃ に設定した 30mmφ 単軸押出機 (L/D=20) にてペレット化した。さらに、バレル温度 190℃ に設定した 30mm 単軸押出機 (東洋精機 (株) 製「Laboplaskomill」) にてスクリュウ回転数 30rpm にて角棒を押出成形し、その発生ガス量を前述の方法にて評価した。また、得られた角棒に V ノッチを入れアイゾット衝撃強度を評価し、その結果を表 17 に示した。表中、配合割合の表記は重量部である。

表 17

		実施例 87	実施例 88	実施例 89	実施例 90	実施例 91	比較例 28
グラフト 共重合体 (重量部)	G	G-1 10	G-2 10	G-3 10	G-1 5	G-1 5	
	H						H-1 10
	S				S-3a 5	S-3b 5	
他の熱可塑性樹脂 (重量部)	F-1	2	2	2	2	2	2
	F-9	88	88	88	88	88	88
Izod 衝撃強度*1 (J/m)	23℃	330	295	340	1360	1450	310
	-30℃	59	57	60	58	83	58
成形時のガス発生 (190℃)		○	○	○	○	○	△～×

*1 Izod 衝撃強度試片の厚みは 1/4 インチ

[実施例 92～103：熱可塑性樹脂組成物の製造]

実施例 1 で製造したグラフト共重合体 (G-1) 10 部を、表 18 に示す各熱可塑性樹脂 90 部とともにヘンシェルミキサーを用いて混合し、次いで表 18 に示す設定バレル温度条件にて押出賦形し、グラフト共重合体 (G-1) を含有する熱可塑性樹脂組成物ペレットを製造した。これを同じく表 18 に示す設定シリンダー温度にて 100 mm × 100 mm の板を成形し、その発生ガス量を前述の方法にて評価した。

表 18

	他の熱可塑性樹脂 (F)	押出機バレル 設定温度 (℃)	成形機シリンダー 設定温度 (℃)	成形時の ガス発生
実施例 92	ポリプロピレン樹脂	200	220	○
実施例 93	ポリエチレン樹脂	200	220	○
実施例 94	ポリスチレン樹脂	200	220	○
実施例 95	ハイインパクトポリスチレン樹脂	210	230	○
実施例 96	ポリアリレート樹脂	300	300	○～△
実施例 97	液晶ポリエステル樹脂	350	350	○～△
実施例 98	ポリフェニレンサルファイド樹脂	350	350	○～△
実施例 99	6-ナイロン樹脂	280	280	○～△
実施例 100	6, 6-ナイロン樹脂	300	300	○～△
実施例 101	ポリアセタール樹脂	170	200	○
実施例 102	変性 PPE 樹脂	260	260	○
実施例 103	ナイロン/PPEアロイ樹脂	290	290	○～△

表 18 中、各樹脂は下記のものを使用した。

ポリプロピレン樹脂：日本ポリケム（株）製「ノバテック PP MA4」

ポリエチレン樹脂：日本ポリケム（株）製「ノバテック LL UE320」

ポリスチレン樹脂：住友化学（株）「スミブライト GP M140」

ハイインパクトポリスチレン樹脂：住友化学（株）「スミブライト HI M540」

ポリアリレート樹脂：ユニチカ（株）製「Uポリマー U-100」

液晶ポリエステル樹脂：三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製「ノバキュレートE335G30」

ポリフェニレンサルファイド樹脂：三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製「ノバップス770R20」

6-ナイロン樹脂：三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製「ノバミッド1013C」

6, 6-ナイロン樹脂：三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製「ノバミッド30100SR」

ポリアセタール樹脂：ポリプラスチック（株）製「ジュラコンM140」

変性ポリフェニレンエーテル（PPE）樹脂：日本GEプラスチック（株）製「ノリル731J」

ナイロン/PPEアロイ樹脂：日本GEプラスチック（株）製「ノリルGT×600」

実施例および比較例より、次のことが明らかとなった。

1) 実施例1～7で製造したグラフト共重合体（G-1～7）を含有する実施例8～43の熱可塑性樹脂組成物は、いずれも高い流動性と低い成形ガス発生性を示した。このように、流動性が優れ、かつ、成形ガスの発生が少ない材料は、射出成形等の成形加工性に優れ、また、顔料着色性や耐候性も良好であるため、工業的利用価値が極めて高い。

2) 特に、グラフト共重合体（G-1）を含む実施例8の熱可塑性樹脂組成物は、アイゾット衝撃強度が高く、かつ、280℃で成形した場合の成形光沢に優れる。一方、グラフト共重合体（G-2）を含む実施例9の熱可塑性樹脂組成物は、高温成形した成形品の光沢がやや低下する傾向を示し、また、グラフト共重合体（G-3）を含む実施例10の熱可塑性樹脂組成物は、ややアイゾット衝撃強度が低下する傾向を示す。

3) 比較例1で製造したグラフト共重合体（H-1）を含有する熱可塑性樹脂組成物は、高温成形時のガス発生が多かった。このように成形ガスの発生量の多い熱可塑性樹脂組成物は、成形加工時の作業環境を悪化させるとともに、発生

する揮発成分により射出成形時の金型が汚れたり、これに伴う金型腐食が起こったりしやすく、工業的価値が低い。

4) 比較例2で製造したグラフト共重合体(H-2)を含有する熱可塑性樹脂組成物はM I 値が低いか、または、ショートショット圧が高くなり、流動性に劣った。このような樹脂材料は、射出成形条件や成形品の形状が制限されてしまうため、工業的利用価値が低い。

産業上の利用可能性

以上説明したように、乳化剤残渣を特定量含む本発明のグラフト共重合体(G)を含有する熱可塑性樹脂組成物は、耐衝撃性、流動性、耐候性が良好で優れ、成形時のガス発生が少なく、成形外観に優れる。

また、特に、流動性の高さと、成形時のガス発生量の低さとのバランスは、従来知られている(メタ)アクリル酸エステルゴムを構成成分とするグラフト共重合体を含有する樹脂組成物では得られない非常に高いレベルである。したがって、各種工業材料とりわけ耐候性材料としての利用価値は極めて高い。

本発明は、その精神または主要な特徴から逸脱することなく、他のいろいろな形で実施することができる。そのため、前述の実施例はあらゆる点で単なる例示にすぎず、限定的に解釈してはならない。本発明の範囲は、特許請求の範囲によって示すものであって、明細書本文には、なんら拘束されない。さらに、特許請求の範囲の均等範囲に属する変形や変更は、すべて本発明の範囲内のものである。

。

請求の範囲

1. ブタジエン単位 0～50 重量%と（メタ）アクリル酸エステル単位 50～100 重量%からなるゴム質重合体に、芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体が、乳化グラフト重合されたグラフト共重合体であって、グラフト共重合体中に乳化剤残渣を 0.5～2.0 重量%含有することを特徴とするグラフト共重合体（G）。

2. ゴム質重合体は、重量平均粒子径が 200 nm 以上 500 nm 以下であるブタジエン系重合体存在下で、グラフト交叉剤と架橋剤を併用して（メタ）アクリル酸エステル成分を乳化重合して得られる複合ゴム系ゴム質重合体であることを特徴とする請求項 1 に記載のグラフト共重合体（G）。

3. ブタジエン系重合体が、酸基含有共重合体ラテックスで肥大化されたことを特徴とする請求項 2 に記載のグラフト共重合体（G）。

4. 乳化剤残渣は一分子中に官能基を二つ以上有する酸型乳化剤またはその塩であることを特徴とする請求項 1 に記載のグラフト共重合体（G）。

5. 一分子中に官能基を二つ以上有する酸型乳化剤またはその塩は、アルケニルコハク酸またはその塩であることを特徴とする請求項 4 に記載のグラフト共重合体（G）。

6. TG-DTA を 20℃/分の条件で測定した際の 1% 重量減少温度が、300℃ 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のグラフト共重合体（G）。

7. ゴム質重合体中の 100 nm 未満の粒子の重量割合が 1～30 重量%で

あることを特徴とする請求項 1 に記載のグラフト共重合体 (G)。

8. ゴム質重合体の重量平均粒子径が 200～500 nmであることを特徴とする請求項 1 に記載のグラフト共重合体 (G)。

9. ゴム質重合体の重量平均粒子径が 250～450 nmであることを特徴とする請求項 8 に記載のグラフト共重合体 (G)。

10. ブタジエン単位を 0～50 重量%と (メタ) アクリル酸エステル単位 50～100 重量%からなるゴム質重合体に、芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体を、乳化グラフト重合するグラフト共重合体の製造方法であって、グラフト共重合体中の乳化剤残渣が 0.5～2.0 重量%となるように、乳化剤の使用量を制御するか、または、グラフト共重合体の洗浄処理条件を制御する工程を有することを特徴とするグラフト共重合体 (G) の製造方法。

11. 乳化剤残渣は、一分子中に官能基を二つ以上有する酸型乳化剤またはその塩であることを特徴とする請求項 10 に記載のグラフト共重合体 (G) の製造方法。

12. 前記乳化剤が、アルケニルコハク酸またはその塩であることを特徴とする請求項 11 に記載のグラフト共重合体 (G) の製造方法。

13. 請求項 1 に記載のグラフト共重合体 (G) 1～100 重量%と、他のグラフト共重合体 (S) および/または他の熱可塑性樹脂組成物 (F) 99～0 重量%とを含有することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。(合計 100 重量%)

14. 他の熱可塑性樹脂組成物 (F) が、アクリル樹脂、アクリロニトリル-

スチレン系（AS）樹脂、アクリロニトリルスチレンーNー置換マレイミド三元共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンー無水マレイン酸ーNー置換マレイミド三元共重合体、アクリロニトリルスチレンー（メタ）アクリル酸エステル三元共重合体、ポリオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリファニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂（PEEK樹脂）、ポリエーテルスルホン樹脂（PES樹脂）からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項13に記載の熱可塑性樹脂組成物。

15. 他のグラフト共重合体（S）が、ABS樹脂（S-1）、エチレンープロピレンー非共役ジエン系ゴムグラフト共重合体（S-2）、ポリオルガノシロキサン／（メタ）アクリル酸エステル複合ゴムグラフト共重合体（S-3）からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項13に記載の熱可塑性樹脂組成物。

16. 請求項13に記載の熱可塑性樹脂組成物100重量部に対し、さらに臭素系難燃剤5～40重量部と、アンチモン化合物0.1～20重量部とが配合されていることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

17. 請求項13に記載の熱可塑性樹脂組成物100重量部に対し、さらにリン系難燃剤1～40重量部、臭素系難燃剤0～20重量部が配合されていることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

18. 請求項13に記載の熱可塑性樹脂組成物100重量部に対し、さらにポリテトラフルオロエチレン、塩素化ポリエチレン、シリコンオイルから選ばれる少なくとも一種の難燃助剤0.0001～5重量部が配合されていることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

19. 請求項13に記載の熱可塑性樹脂組成物100重量部に対し、さらに無機系充填剤1～50重量部が配合されていることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

20. 請求項13に記載の熱可塑性樹脂組成物が成形されたことを特徴とする成形品。

21. 電機機器ハウジングまたは車両用部品であることを特徴とする請求項20に記載の成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06645

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08F265/00, C08L51/04, C08L101/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08F265/00, C08L51/04, C08L101/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Derwent WPI/L "acrylate", "rubber", "emulsifier", "graft" in abstract

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 10-259220, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 29 September, 1998 (29.09.98), Claims; Par. No. [0042] (Family: none)	1-21
A	US, 4965315, A (Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 23 October, 1990 (23.10.90), Claims & JP, 60-250057, A Claims	1-21

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 November, 2000 (13.11.00)Date of mailing of the international search report
21 November, 2000 (21.11.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/06645

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F265/00, C08L51/04, C08L101/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F265/00, C08L51/04, C08L101/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

Derwent WPI/L アブストラクト中の "acrylate", "rubber", "emulsifier", "graft"

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 10-259220, A (三菱レイヨン株式会社) 29. 9月. 1998 (29. 09. 98) 特許請求の範囲、段落0042 ファミリーなし	1-21
A	US, 4965315, A (Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd.) 23. 10月. 1990 (23. 10. 90) 特許請求の範囲 & JP, 60-250057, A、特許請求の範囲	1-21

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 11. 00

国際調査報告の発送日

21.11.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原田 隆興

4J

9167

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

